

**Zur Theorie der photoinduzierten Dynamik offener Molekularsysteme: Kontrolle
von Dissipation durch ultrakurze Laser-Pulse**

D i s s e r t a t i o n



zur Erlangung des akademischen Grades
d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
(Dr. rer. nat.)
im Fach Physik

eingereicht an der

Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt–Universität zu Berlin

von

Diplom–Physiker Dirk Henrik Schirrmeister
geboren am 24. August 1968 in Berlin

Präsident der Humboldt–Universität zu Berlin
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. J. Rabe

Gutachter: 1. Prof. Dr. A. Lindner (Universität Hamburg)
 2. Dr. V. May (Humboldt–Universität zu Berlin)
 3. Prof. Dr. M. Schreiber (Technische Universität Chemnitz–Zwickau)

Tag der Einreichung: 26. Juni 1998
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Oktober 1998

Schlagwörter:

Offene Molekularsysteme, Kontrolle, Dissipation, Ultrakurze Laserimpulse

Deutscher Abstract:

In dieser Arbeit wird die photoinduzierte Dynamik offener Molekularsysteme unter dem Einfluß intensiver und ultrakurzer Laserpulse untersucht. Die Anregung eines Moleküls durch einen optischen ultrakurzen Laserpuls führt zu Übergängen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen. Dieser Anregungsprozeß wird begleitet von dissipativen Vorgängen wie Energie- und Phasenrelaxation. Die Beschreibung dieser photoinduzierten Dynamik erfolgt mit Hilfe der Methode der Dichtematrixtheorie. Dabei zeigt die Ableitung der Quanten-Master-Gleichung im Rahmen des Projektionsoperator-Formalismus, daß die wirkenden äußeren Felder einmal direkt im reversiblen Anteil der Bewegungsgleichung auftreten, aber auch einen indirekten Einfluß über den die Dissipation beschreibenden Dissipations-Superoperator ausüben. In dieser Arbeit wird zum ersten Mal die durch ultrakurze Laserpulse induzierte Feldabhängigkeit des Dissipations-Superoperators berücksichtigt. Im Rahmen der Darstellung der Quanten-Master-Gleichung im Floquetbild kann eine anschauliche Deutung dieses feldabhängigen Effektes gegeben werden: die die Dissipation beschreibende frequenzabhängige Spektraldichte der Umgebungsmoden wird feldabhängig bei verschiedenen Frequenzen abgefragt. Analytische Untersuchungen zum Zwei-Niveau-System zeigen, daß die Feldabhängigkeit dann relevant wird, wenn die Pulslänge vergleichbar ist mit der Zeitskala, auf der die Autokorrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade abklingt. Um den Einfluß auf experimentelle Größen zu untersuchen, wird ein zweifarbiges Pump-Test-Experiment zum Laserfarbstoffmolekül IR 125 betrachtet, bei welchem die spektral und zeitlich aufgelöste Transmission auf einer Femtosekunden- und Pikosekunden-Zeitskala gemessen wurde. Im Rahmen des Modells einer effektiven Schwingungsmode wird eine Anpassungsrechnung an das Experiment vorgenommen. Dabei wird zunächst die Standard-Redfield-Theorie verwendet, um ein Referenzmodell zu gewinnen. Es gelingt, eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zu erreichen. Die exakte Berücksichtigung des Einflusses der internen Konversion zwischen den angeregten elektronischen Zuständen führt zu einem Anstieg der Transmission innerhalb einer Pikosekunde. Es ist notwendig, die Dichtematrixgleichungen exakt zu lösen, da eine vergleichende Untersuchung mit Hilfe der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung eine deutliche Abweichung zum exakten Resultat zeigt. Ausgehend vom Referenzfall feldunabhängiger Dissipation wird dann die Feldabhängigkeit der Relaxationsraten bestimmt sowie der Einfluß auf Observablen wie der relativen Transmission untersucht. In Übereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen zeigt sich, daß der feldabhängige Effekt am größten ausgeprägt ist, wenn die Pulslänge kleiner als die Korrelationszeit der Umgebungsfreiheitsgrade wird und die wirkenden Felder hinreichend intensiv sind. Damit wird eine Kontrolle von Dissipation möglich. Ein Einfluß des feldabhängigen Effektes auf experimentelle Observablen wird vorhergesagt.

Keywords:

open molecular systems, control, dissipation, ultra-short laser pulses

Englischer Abstract:

This thesis investigates the influence of intense and ultrashort laser pulses on the photoinduced dynamics of open molecular systems. The excitation of a molecule by an optical ultrashort laser pulse induces transitions between different electronic states. This excitation process is accompanied by the dissipative processes of energy and vibrational relaxation. This excitation process is described within the method of the density matrix theory. Thereby, the derivation of the quantum master equation in the framework of the projection operator formalism demonstrates that the external fields are present in the reversible part of the equation of motion and also exert an indirect influence by acting on the dissipation superoperator which accounts for dissipation. In this thesis the field-dependency of the dissipation superoperator which is induced by the external fields is considered for the first time. By a representation of the quantum master equation in the Floquet picture, an interpretation of this field-dependent effect can be given: the frequency-dependent spectral density of the environmental modes which describe dissipation is determined at different field-dependent frequencies. Analytical investigations for the two level system demonstrate that the field dependence becomes relevant if the pulse length is comparable with the time scale on which the autocorrelation function of the environmental degrees of freedom decays. To investigate the influence on experimental quantities, a two-color pump-probe experiment for the laser dye molecule IR 125 is considered for which the spectrally and temporally resolved transmission on a femtosecond and picosecond time scale has been measured. Within the model of one effective vibrational mode the experimental data is fitted. The standard Redfield theory is used to provide a reference model. A high degree of concurrence between the theory and the results of the experiment is achieved. The exact treatment of internal conversion between the excited electronic states leads to a rise in transmission within one picosecond. It is necessary to solve the density matrix equations exactly because a comparative investigation with the nonlinear susceptibility of third order leads to a clear deviation from the exact result. Starting from the reference case of field-independent dissipation, the field-dependency of the relaxation rates is determined and the influence on observables for example the relative transmission is investigated. The analytical results show that the field-dependent effect is strongest if the pulse length becomes smaller than the correlation time of the environmental modes and if the acting fields are sufficiently strong. Thereby, a control of dissipation becomes possible. An influence of the field-dependent effect on experimental observables is predicted.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei all denen bedanken, die mir während meiner Promotionszeit helfend und unterstützend zur Seite gestanden haben.

Dabei ist vor an erster Stelle Herr Dr. habil. Volkhard May zu nennen, der mir die Möglichkeit gegeben hat, an diesem interessanten Thema zu arbeiten, sich jederzeit zu anregenden Diskussionen bereit fand und für die äußeren Rahmenbedingungen Sorge trug.

In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch dem Leiter der Arbeitsgruppe "Halbleitertheorie", Herrn Prof. Zimmermann, für die freundliche Aufnahme und Unterstützung. Allen Mitarbeitern und Doktoranden der Arbeitsgruppe danke ich für die täglichen kleinen und großen Hilfen.

Insbesondere den System-Administratoren Herrn Dr. Frank Neugebauer (jetzt DESY Zeuthen) und Herrn Dipl.-Phys. Youssef Dhaibi bin ich für die Unterstützung bei der Organisation von Rechenzeit und Speicherplatz sowie der Lösung von vielen trivialen und nichttrivialen Rechner-Problemen sehr dankbar.

Für nützliche Diskussionen und Hilfestellungen beim "Einstieg" in die Dichtematrixtheorie in der Einarbeitungsphase der Promotion bedanke ich mich besonders bei Herrn Dipl.-Phys. Thomas Renger und Herrn Dr. Oliver Kühn (jetzt Freie Universität Berlin).

Herrn Dr. Steven Ashworth danke ich für hilfreiche Diskussionen zu den Experimenten sowie die Bereitstellung der gemessenen Daten.

Meinem zukünftigen Arbeitgeber, der SAP AG, danke ich für die Unterstützung durch die Möglichkeit, den verabredeten Eintrittstermin zu verschieben.

Besonderer Dank gilt auch meinen Eltern und meinen Freunden für ihre fortwährende Unterstützung und ihrem Verständnis in der Endphase des Zusammenschreibens.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 1.1. Stand der Forschung | 1 |
| 1.2. Fragestellungen und Ziel der Arbeit | 7 |
| 1.3. Gliederung der Arbeit | 10 |
| 2. Modellbildung für offene Molekularsysteme | 11 |
| 2.1. Der Hamilton-Operator | 11 |
| 2.2. Born-Oppenheimer-Näherung | 12 |
| 2.3. Das Effektivmoden-Oszillator-Modell (EOM) | 14 |
| 2.3.1. Die Basis stationärer Zustände | 14 |
| 2.3.2. Potentialflächen und System-Umgebungs-Wechselwirkung | 15 |
| 2.4. Floquet-Theorie für intensive Laserfelder | 17 |
| 3. Dichtematrixtheorie | 20 |
| 3.1. Exakte Bewegungsgleichungen | 21 |
| 3.1.1. Liouville-von Neumann-Gleichung | 21 |
| 3.1.2. Nakajima-Zwanzig-Gleichung | 22 |
| 3.1.3. Hashitsume-Shibata-Takahashi-Gleichung | 23 |
| 3.1.4. Vernachlässigung von Anfangskorrelationen | 24 |
| 3.2. Näherungen | 25 |
| 3.2.1. Störungstheorie in der System-Umgebungs-Wechselwirkung | 25 |
| 3.2.2. Diskussion der Markoff-Näherung | 25 |
| 3.2.3. Faktorisierung der System-Umgebungs-Wechselwirkung | 28 |
| 3.3. Dichtematrixgleichungen | 30 |
| 3.3.1. Zustandsdarstellung | 30 |
| 3.3.2. Floquet-Darstellung | 31 |
| 3.4. Der feldfreie Redfield-Tensor | 32 |
| 3.4.1. Renormierung | 32 |
| 3.4.2. Säkularnäherung | 33 |
| 3.5. Analyse der Bewegungsgleichung | 35 |
| 3.6. Berechnung von Besetzungswahrscheinlichkeiten | 38 |

| | |
|---|------------|
| 4. Der feldabhängige Dissipations–Superoperator | 40 |
| 4.1. Umgebungskorrelationsfunktion und Spektraldichte | 41 |
| 4.2. Eine Deutung des Feldeinflusses auf dissipative Prozesse | 44 |
| 4.3. Feldabhängigkeit des Dissipations–Superoperators | 47 |
| 4.3.1. Grenzfall impulsiver Anregung | 49 |
| 4.3.2. Feldabhängige Ratenausdrücke für das Zweizustandsmodell | 51 |
| 4.3.3. Zeitabhängigkeit des Redfield–Tensors | 57 |
| 5. Anwendung: Ultrakurzzeit–Eigenschaften von Farbstoffmolekülen | 58 |
| 5.1. Ultrakurze Schwingungsdynamik des Farbstoff–Moleküls IR 125 | 58 |
| 5.2. Bestimmung der relativen Transmission | 65 |
| 5.3. Dichtematrixgleichungen | 67 |
| 5.4. Anpassung des Minimalmodells an das Experiment | 69 |
| 5.4.1. Berechnung des gepumpten Transmissions–Spektrums | 69 |
| 5.4.2. Zeitabhängige Besetzung der Schwingungsniveaus | 74 |
| 5.4.3. Vergleich mit der $\chi^{(3)}$ –Störungstheorie | 76 |
| 5.4.4. Diskussion | 78 |
| 5.5. Einfluß von interner Konversion (IC) | 80 |
| 6. Einfluß des zeit– und feldabhängigen Dissipations–Superoperators | 86 |
| 6.1. Berechnung zeit– und feldabhängiger Relaxationsraten | 86 |
| 6.1.1. Einfluß der Reservoir–Fluktuationen auf zeitabhängige Relaxationsraten . | 86 |
| 6.1.2. Feldabhängige Relaxationsraten für die optische Anregung zwischen S_0 und S_n | 91 |
| 6.2. Lösung der Bewegungsgleichungen | 98 |
| 6.2.1. Einfluß der Reservoirfluktuationen | 98 |
| 6.2.2. Auswirkungen feldabhängiger Dissipation | 99 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick | 107 |
| 7.1. Zusammenfassung der Ergebnisse | 107 |
| 7.2. Ausblick auf weitere Untersuchungen | 109 |
| Anhang | 113 |
| A. Bestimmung der Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade | 113 |
| B. Bestimmung von $\gamma(\omega)$ | 114 |
| C. Berechnung der Λ–Matrix im Zweizustandsmodell | 115 |
| D. Bestimmung der relativen Transmission | 117 |
| E. Berücksichtigung quadratischer Beiträge in der System–Umgebungs–Kopplung | 119 |

| | |
|--|------------|
| F. Rekursionsformeln zur Berechnung der Λ-Matrix | 122 |
| Literaturverzeichnis | 137 |

1. Einleitung

1.1. Stand der Forschung

Ultraschnelle Vorgänge sind für das Verständnis von Elementarprozessen in Physik und Chemie von grundlegender Bedeutung. Solche Elementarprozesse können z.B. (a) das Aufbrechen chemischer Bindungen, (b) die Primärschritte bei der Umverteilung von Energie nach einer optischen Anregung, oder auch (c) die Dissipation von Energie bei der Wechselwirkung eines molekularen Komplexes mit einer Umgebung (wie z.B. einer Flüssigkeit, einem biologischen System oder einem Festkörper) sein. Die Zeitskalen für derartige Prozesse in der Gas- und kondensierten Phase sind vergleichbar mit typischen Schwingungsperioden von Molekülen. Diese Zeiten können im Bereich einiger 10 Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) bis zu einigen 100 Pikosekunden ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) liegen.¹

Durch die seit Mitte der 80er Jahre erzielten Fortschritte in der Lasertechnik, welche die Erzeugung ultrakurzer Pulse ermöglicht hat ([SFK98]) (zur Zeit bis zu einer Halbwertsbreite von 5 fs, siehe [BWP⁺97]), war es möglich, die Schwingungsbewegungen von Molekülen in Echtzeit zu verfolgen. Die ersten Experimente wurden in der Arbeitsgruppe von Zewail durchgeführt ([DRZ87], [RRZ88], [RDZ88]). Dabei konnte der Übergang vom Anfangs-, über das Zwischen- bis zum Endprodukt unimolekularer Reaktionen zeitaufgelöst verfolgt werden (z.B. die direkte Dissoziationsreaktion $\text{ICN} \rightarrow [\text{I} \cdots \text{CN}]^{\ddagger} \rightarrow \text{I} + \text{CN}$; ein anderes Beispiel war die Reaktion $\text{NaI} \rightarrow [\text{Na} \cdots \text{I}]^{\ddagger} \rightarrow \text{Na} + \text{I}$ bzw. $\text{NaI} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}^-$, bei welcher der Übergang vom kovalenten Charakter der Bindung zur ionischen zeitaufgelöst beobachtet wurde).

Die Analyse der ultraschnellen Dynamik dieser einfachen Reaktionen hat zur Entstehung eines neuen interdisziplinären Forschungsgebietes geführt: der Femtosekunden-Chemie.² Bei der experimentellen Auflösung der ultraschnellen Dynamik hat sich als herausragende Untersuchungsmethode die Ultrakurzzeit-Spektroskopie erwiesen³, wobei insbesondere die Pump-Test-Spektroskopie in den letzten Jahren als wichtiges Instrument zur Untersuchung von Phänomenen auf einer fs-Zeitskala eingesetzt wurde ([Zew94]). Die Grundidee der Meßmethode besteht darin,

¹Eine detaillierte Übersicht über charakteristische Zeitskalen in Biologie, Chemie und Physik findet sich in dem Übersichtsartikel von Zewail ([Zew96]).

²Einen Spiegel der seit 1987 begonnenen Aktivitäten lieferte die gleichnamige Konferenzserie (Berlin 1993, Lausanne 1995 [Che96], Lund 1997) sowie das von Manz und Wöste herausgegebene Buch *Femtosecond Chemistry* [MW95], das Buch *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* [Zew94] von Zewail sowie das Buch von Mukamel *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* [Muk95]. Auch der Übersichtsartikel von Stock und Domcke [DS97] enthält eine umfassende Darstellung photoinduzierter Prozesse auf einer Femtosekunden-Zeitskala.

³Eine umfassende Darstellung findet sich z.B. bei Demtröder [Dem96].

mit einem Pump-Puls bzw. einer Folge von Pulsen im Medium eine Polarisierung oder eine Besetzung in einem elektronisch angeregten Zustand zu erzeugen. Mittels eines zweiten Test-Pulses, der i.a. sehr viel weniger intensiv ist als der Pump-Puls, kann diese Polarisierung bzw. Besetzung abgefragt werden. Beispielsweise wird die Transmission des Testpulses beim Durchgang durch das Medium gemessen. In derartigen Experimenten führt die Anregung mit einem Pump-Puls, der eine Länge besitzt, die unterhalb einer charakteristischen Schwingungsperiode liegt, zu einem Wahrscheinlichkeitstransfer in den angeregten Zustand. Da die elektronischen Potentialflächen gegeneinander verschoben sind, wird ein nichtstationärer Zustand auf der angeregten Potentialfläche erzeugt, der dazu führt, daß sich die Schwingungsfreiheitsgrade als Wellenpaket bewegen. Indem man nun die zeitliche Verzögerung (*delay*) zwischen dem Pump- und dem folgenden Test-Strahl variiert, kann man die molekulare Dynamik direkt messend verfolgen. Dies gilt auch für den Fall der kondensierten Phase, wo das Bild aber komplizierter wird, da das Wellenpaket dann den stochastischen Einfluß der Umgebung erfährt, was zu Phasenrelaxation sowie Dissipation von Schwingungsenergie führt. Die zeitliche Veränderung des Wellenpaketes führt zu einer Dynamik, die z.B. die Schwingung eines Atoms in einem Molekül repräsentiert. Im Experiment äußert sich dieser dynamische Prozeß in einem transienten Signal, welches indirekt Information über die molekulare Struktur beinhaltet. Die aus den Experimenten extrahierte Information kann z.B. Einsicht in die Topologie der Potentialflächen, Oszillationsperioden von Wellenpaketen oder Zeitskalen für energetische Umverteilungsprozesse liefern.⁴

Seit den Pionierleistungen von Zewail und anderen sind auf dem Gebiet der Femtosekunden-Spektroskopie zahlreiche Experimente durchgeführt worden, bei denen eine Vielzahl von einfachen und komplexen molekularen Systemen in der Gas- und in der kondensierten Phase studiert wurden. Dabei standen zunächst einfache Systeme im Vordergrund, wie die erwähnten zweiatomigen Moleküle in der Gasphase. In der Zwischenzeit wurden aber auch größere molekulare Komplexe und Moleküle in der kondensierten Phase untersucht. Beispiele für Untersuchungen an kleinen Molekülen in der kondensierten Phase sind z.B. die Prädissoziation von I_2 in einer Krypton- oder Argon-Edelgasmatrix ([ZSA96]) oder die fs-laserinduzierte Desorption von CO auf Cu(111) ([PTA92]). Einen Schritt in Richtung größerer Systeme stellen Untersuchungen zur zeitaufgelösten Multiphoton-Ionisation und Fragmentation von Alkali-Metall-Clustern (z.B. Na_3) dar ([BTWG95]). Noch komplexer sind biologische Systeme, wie z.B. Antennenkomplexe photosynthetischer Bakterien, bei denen kohärente Schwingungsbewegungen beobachtet wurden ([CPJ⁺94]). Große Moleküle in der kondensierten Phase wie z.B. komplexe Farbstoffmoleküle in polaren Flüssigkeiten, bei denen das Lösungsverhalten auf einer Sub-ps-Zeitskala analysiert wird ([vZJG96]), stellen ebenfalls hohe Anforderungen an Experimentatoren wie Theoretiker. Während die Schwingungsdynamik kleiner Moleküle in der Gasphase schon recht gut verstanden ist, ist die auf einer Sub-ps-Zeitskala ablaufende photoinduzierte Dynamik komplexer Moleküle

⁴Eine umfassende Darstellung der theoretischen Behandlung der Wellenpaket-Propagation seit Entstehung der Quantenmechanik bis zu aktuellen theoretischen und experimentellen Untersuchungen findet sich in dem Übersichtsartikel von Manz [Man97].

in der kondensierten Phase (wie z.B. den erwähnten Farbstoff-Molekülen in Lösung) bisher erst ansatzweise verstanden und wird im Rahmen der Femtosekunden-Chemie intensiv untersucht ([DS97]). Bei solch komplexen Systemen wird, bedingt durch die Tatsache, daß die energetische Struktur in Form der Potentialflächen des Moleküls i.a. unbekannt ist, eine Modellbildung von theoretischer Seite zur Interpretation spektroskopischer Daten unerlässlich sein. Während die Potentialflächen für einfache Systeme (wie z.B. zweiatomige Moleküle in der Gasphase) im Rahmen der Quantenchemie durch ab initio oder empirische Methoden berechenbar sind, ist dies zur Zeit für große Moleküle nur eingeschränkt möglich. Die Modellbildung wird aber insofern erleichtert, als für eine bestimmte photoinduzierte Reaktion nicht alle molekularen Freiheitsgrade aktiv sind, i.a. werden nur einige wenige prozeßbestimmend sein (diese werden als die aktiven Freiheitsgrade oder Reaktionskoordinaten bezeichnet). Die Identifikation dieser relevanten Reaktionskoordinaten ist daher wesentlich.

Zur Berechnung der in Experimenten gemessenen optischen Größen, wie z.B. der relativen Transmission, muß man bei der Lösung von Bewegungsgleichungen beachten, daß bei der durch Laserpulse photoinduzierten Dynamik gelöster Moleküle Feldintensitäten auftreten, die (zumindest nahezu) eine Besetzungsinversion bewirken können. In Bereichen schwacher Feldintensität ist der Anteil der Wellenfunktion, der aus dem Grundzustand transferiert wird, direkt proportional zur elektrischen Feldstärke des Pump-Feldes. Es ist gut bekannt, daß für diese Situation eine störungstheoretische Behandlung mit Hilfe der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung sehr gute Ergebnisse liefert. Diese Methode wurde bereits in zahlreichen Anwendungen benutzt (z.B. [Muk90], [PCSM89], [PLM90], [PDW⁺92], [SD90], [Muk95], um nur einige zu zitieren). Erhöht man aber die Feldstärke, so ist eine störungstheoretische Beschreibung nicht länger angemessen. Unter derartigen Bedingungen wird es notwendig, die Bewegungsgleichungen exakt zu lösen, wobei die äußeren Felder eine nicht-störungstheoretische Berücksichtigung finden müssen.

Inzwischen existiert eine Reihe von theoretischen Untersuchungen zum Einfluß von Stark-Feld-Effekten auf die molekulare Dynamik. Eine detaillierte Analyse des Photodissoziationsprozesses von Methyljodid, basierend auf der zeitabhängigen Schrödingergleichung, die das äußere Feld nichtstörungstheoretisch einschließt, findet man in [HKR92] diskutiert sowie in [BBRK94b]. Eine Erweiterung auf molekulare Systeme in der kondensierten Phase ist in [TM94], [BBRK94a], [SM95], [SSD95], und [KMM96] enthalten. Eine umfassende Darstellung der kohärenten Dynamik der elektronischen Grundzustands-Wellenfunktion ist in [BBRK94a] diskutiert. Durch einen resonanten impulsiven stimulierten Raman-Prozeß, der durch das Pump-Feld hervorgerufen wird, werden Kohärenzen zwischen den Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes erzeugt. Die kohärente Überlagerung von Wellenfunktionen mit einer unterschiedlichen Anzahl von Knoten führt zu einer sich bewegenden Mulde (*dynamisches Loch*) in der resultierenden zeitabhängigen Wellenfunktion. Die entsprechende Dämpfung des oszillierenden Loches für einen Übergang zwischen gebundenen Zuständen, der durch einen π -Puls von 10 Femtosekunden Länge erzeugt wird, ist in [KMM96] behandelt.

Ziel der Untersuchungen der Femtosekunden-Chemie ist es einerseits, ultraschnelle Phänomene auf molekularer Ebene zu verstehen. Darüber hinaus wird angestrebt, die beobachteten Prozeßwege durch Einstrahlung zusätzlicher ultrakurzer Lichtimpulse gezielt zu kontrollieren (insbesondere mit Hinblick auf das Ziel der Laserchemie, chemische Reaktionen durch Laser-Anregung zu steuern). Eine Steuerung photoinduzierter Prozesse erfordert eine Beeinflussung der molekularen Dynamik entlang ihrer aktiven Freiheitsgrade. Die gezielte Beeinflussung photochemischer Prozesse entlang ihrer Reaktionskoordinaten (Kontrolle) ist seit den ersten Pionierleistungen weltweit in den Brennpunkt der Femtosekunden-Chemie gerückt.⁵ Der Großteil der bisherigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen zur Initiierung und Kontrolle molekularer Dynamik setzt dabei die Gasphase voraus (für einen Überblick siehe [BFLv92], [MW95]), obwohl die meisten interessierenden und technisch relevanten Reaktionen in der kondensierten Phase ablaufen. Dabei bildet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung, ergänzt durch eine spezifische Formulierung des Kontrollproblems (z.B. selektive Präparation eines speziellen Zustandes, vorgeschriebene Bewegung im Konfigurationsraum), die vollständige Grundlage der theoretischen Beschreibung.

Wichtige Beiträge zur Theorie der Kontrolle photochemischer Prozesse für Gasphasen-Situationen haben Tannor, Rice und Kosloff ([TR85], [TKR86]) geleistet. Durch optische Anregung mit einem Laserpuls wird das molekulare System in einen hochreaktiven Zwischenzustand gebracht, aus dem es dann durch kontrollierte Abregungsprozesse in den gewählten Endzustand übergeht. Schrittweise An- und Abregung von Molekülen erfordert dabei die detaillierte Kenntnis der zeitlichen Entwicklung des Moleküls. Die Zeitskala der Bewegung des Wellenpaketes auf der Potentialfläche im Konfigurationsraum der Kernkoordinaten muß bekannt sein, damit eine phasenrichtige Ankopplung an das äußere Feld gewährleistet werden kann. Entsprechend den Erfordernissen der angestrebten Reaktion baut man eine zeitlich koordinierte Abfolge von Laserpulssequenzen auf, die Übergänge im molekularen Spektrum erzeugen sowie die Entwicklung des Wellenpaketes auf den Potentialflächen steuern und kontrollieren. Solche Pulssequenzen werden als Kontrollschemas bezeichnet. Man charakterisiert sie danach, welche Pulsabfolgen eine Anregung (*pump*), Abregung (*dump*) und damit eine Kontrolle der Dynamik beinhalten. Zwei häufig eingesetzte Pulssequenzen sind pump-dump- und pump-pump-Kontrollschemas (siehe z.B. [CJMP91], [PHP⁺92]). Verschiedene Anwendungen des Tannor-Rice-Kontrollschemas wurden experimentell realisiert. So haben z.B. Herek, Materny und Zewail nachgewiesen, daß die Photodissoziation von NaI durch die Verzögerungszeit zwischen zwei anregenden fs-Laserpulsen kontrolliert werden kann ([HMZ94]).

Die feldinduzierte Wellenpaket-Dynamik wird im Rahmen der optimalen Kontrolltheorie (*optimal control theory*) auf die Frage zurückgeführt, wie ein elektromagnetisches Feld beschaffen sein muß, das von einem vorgegebenem Anfangszustand zu einem gewünschten Endzustand führt. Die passive Beobachtung wird durch die aktive Kontrolle der Dynamik molekularer Systeme ergänzt. Rabitz, Tannor, Rice sowie Mukamel und Mitarbeiter haben iterative Verfahren zur

⁵Die andauernde Aktualität dieser Fragestellung zeigt sich u.a. in dem neuen von der DFG geförderten Sonderforschungsbereich Sfb 1639 „Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“ [Sfb97].

Berechnung derart optimaler Pulse entwickelt ([TR85], [SR90], [GNR91], [YGW⁺93]).

Bei der Methode der kohärenten Kontrolle nach Brumer und Shapiro werden die Kohärenzeigenschaften des Laserlichtes ausgenutzt, um die Verzweigung von Reaktionen kontrolliert ablaufen zu lassen ([SB94]). Dabei wurden zunächst nur periodische Felder (cw-Felder) mit definierter gegenseitiger Phasenlage verwendet. Über die Aufprägung der Phase des Lichtfeldes auf das Molekül kann eine Quanteninterferenz von molekularen Zuständen beeinflusst werden. Das Interferenzmuster und damit die jeweiligen Produktausbeuten einer bestimmten Reaktion kann man gezielt steuern, indem die Kohärenzeigenschaften und Intensitäten der beiden Laserstrahlen entsprechend abgestimmt werden. Auch zu diesem Kontrollkonzept, das erst kürzlich eine Erweiterung auf Puls-Szenarien erfuhr, liegen vielfältige Ergebnisse vor ([SB94], [BS98b]). Das Brumer-Shapiro-Kontrollschema wurde experimentell z.B. von Kleimann et al. realisiert. Dabei konnte die Photodissoziation von CH_3I und die Photoionization von H_2S kontrolliert werden ([KZAG95]).

Eine instruktive Untersuchung der zustandsselektiven Präparation molekularer Eigenzustände haben Holthaus und Mitarbeiter mit Hilfe der Floquet-Theorie für intensive Laserpulse durchgeführt. Für einfache Modellsysteme wie z.B. dem Zwei-Niveau-System, dem harmonischen oder dem Morse-Oszillator konnte gezeigt werden, daß der Anregungsmechanismus überraschend einfach beschrieben werden kann, wenn die Schrödingergleichung in der Basis instantaner Floquet-Zustände gelöst wird. Es ist möglich, den Anregungsprozeß durch die relative Phase derjenigen Floquet-Zustände, die zu den durch das Laserfeld gekoppelten Eigenzuständen korrespondieren, direkt zu kontrollieren ([Hol95]).⁶

Für den Fall der kondensierten Phase steht die angestrebte Kontrolle intramolekularer Dynamik durch photoinduzierte Prozesse erst am Anfang ([YGW⁺93], [SfB97]). Diese Aussage trifft auf Experiment und Theorie gleichermaßen zu. Vielversprechende Ansätze, basierend auf dem Tannor-Rice-Schema, wurden von Wilson und Mitarbeitern gemacht. Sie haben z.B. die Schwingungsbewegung von I_2 in der Gas- und kondensierten Phase (Krypton-Matrix) untersucht, und gezeigt, daß eine Kontrolle in beiden Situationen mit geeigneten Laserpulsen möglich ist ([BCW⁺97]).

Die fundamentalen Konzepte der Kontrolle molekularer Dynamik durch Laserpulse führen in Anwesenheit dissipativer Prozesse zu der Überlegung, ob diese kompensiert werden können. Die durch einen Laserpuls induzierte Besetzung elektronischer und vibronischer Zustände zerfällt durch Energie- und Phasenrelaxation auf einer für die Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkung charakteristischen Zeitskala. Photoinduzierte Anregung und Relaxation sind miteinander konkurrierende Prozesse und es entsteht die Frage, ob die Relaxation kompensiert werden kann. Die Arbeiten von Manz, Paramonov und Mitarbeitern haben zur Beantwortung dieser Frage wichtige Beiträge geleistet. So wurde z.B. im Rahmen eines zweidimensionalen Modells für die

⁶Siehe auch die weiteren Arbeiten von Holthaus und Mitarbeitern [BDH88], [BDK88], [BH89a], [BDH89], [BH89b], [BDH90a], [BDH90b], [BH91], [BDH91a], [BDH91b], [HH92], [BDH92], [DHH92], [Hol92], [BH93], [HJ94], [Hol95].

Streckschwingungen im deuterierten Wasser HOD die kontrollierte Anregung von ausgewählten Schwingungszuständen gezeigt (der Fall der Gasphase ist in [Par95] diskutiert, der der kondensierten Phase in [KP97], [KMP97]).

In diesen Untersuchungen wurde davon ausgegangen, daß der Einfluß äußerer Felder nur im reversiblen Teil der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden muß, eine Beschreibung, die für die Gasphase exakte Gültigkeit besitzt. Hinsichtlich der Struktur der Bewegungsgleichung besteht für den Fall der Gasphase und der kondensierten Phase ein wichtiger Unterschied. In der Gasphase stellt die Schrödinger-Gleichung die universell adäquate Bewegungsgleichung dar, wobei der Feldeinfluß der externen Laserpulse in der Bewegungsgleichung direkt wirkt, da der Hamiltonoperator über die Molekül-Feld-Wechselwirkung explizit von den äußeren Feldern abhängt. In der kondensierten Phase ist die Situation nicht so eindeutig. Zur Beschreibung der Dynamik in der kondensierten Phase hat man Bewegungsgleichungen für den reduzierten statistischen Operator aufzustellen. Es ist gut bekannt, wie man diese Bewegungsgleichungen im Rahmen des Projektions-Operator-Formalismus für die Dichtematrix ([FS90]) des aus dem Molekül und der Umgebung gebildeten Gesamtsystems zu formulieren hat ([MKS93]). Dabei geht man von exakten Bewegungsgleichungen aus (wie z.B. der Nakajima-Zwanzig-Gleichung [FS90]) und führt Näherungen durch, die einerseits die wesentlichen physikalischen Aspekte adäquat beschreiben, andererseits aber eine (numerische) Lösung ermöglichen. Es sind, neben anderen Näherungen, vor allem zwei, die einer eingehenden Diskussion bedürfen: (a) die sogenannte Markoff-Näherung, die voraussetzt, daß die Systemdynamik auf einer im Vergleich zur Korrelationszeit der Umgebungsfreiheitsgrade großen Zeitskala stattfindet und (b) die Annahme, daß die dissipativen Anteile der Quanten-Master-Gleichung nicht durch die Wirkung der Laserpulse beeinflusst werden. Insbesondere bei intensiven Pulsen wird die zweite Annahme kritisch zu hinterfragen sein. Müssen die Laserpulse auch in den dissipativen Anteilen berücksichtigt werden, so impliziert dies eine Kontrollmöglichkeit von dissipativen Prozessen (beschrieben durch Energie- und Phasen-Relaxationsraten) durch Laserpulse. Dabei zeigt sich, daß die die Dissipation beschreibenden Terme i.a. von den einwirkenden äußeren Feldern auf komplizierte funktionale Weise abhängen. In der Literatur wurde dieser Feldeinfluß intensiver äußerer Felder auf dissipative Prozesse in bestimmten Spezialfällen untersucht.

Untersuchungen, die derartige Effekte berücksichtigen, existieren bisher nur für den Fall idealisierter Systeme (wie z.B. das Zwei-Niveau-System oder der harmonische Oszillator) und gleichzeitig vorausgesetzten streng periodischen Feldern (im folgenden als cw-Felder bezeichnet). Diese Betrachtungen zeigen die Möglichkeit auf, dissipative Prozesse durch äußere Felder zu steuern, und scheinen sich bisher unabhängig von den Situationen der Femtosekunden-Chemie entwickelt zu haben (ein genauerer Überblick über die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet wird in der Einleitung zu Kapitel 4 gegeben). Als aktuelle Anwendungen sind z.B. die Untersuchungen von Hänggi und Mitarbeitern zur Floquet-Darstellung der dissipativen und getriebenen Quantenteilchen-Dynamik in einem Doppelmuldenpotential ([HUD95], [DGH⁺95])

⁷ oder die Beschreibung eines Zwei-Niveau-Systems mit feldabhängigen T_1 - und T_2 -Zeiten zu nennen (siehe z.B. [GKS95]). Kürzlich konnte in einer Reihe von Arbeiten die Steuerung des nichtadiabatischen Elektronentransfers in einem Donator-Akzeptor-Komplex beschrieben werden ([GSHW95], [ECKD97]). Dabei ist eine unmittelbare Kontrolle der dissipativen Effekte durch äußere Felder über die erwähnte Feldabhängigkeit der Raten möglich. Die Steuerung des nichtadiabatischen Elektronentransfers durch hochfrequent oszillierende Felder mit einer Schwingungsperiode merklich kleiner als die Transferzeit wurde auch von Petrov, May und Mitarbeitern untersucht ([GPM96], [GPM97]). Durch geeignete Wahl von Feldamplitude und Schwingungsfrequenz kann der Tunnelprozeß unterdrückt werden, wie es vom rein kohärenten Tunneln gut bekannt ist.

Während die Wirkung von cw-Feldern auf die dissipative Dynamik einfacher Modellsysteme schon recht umfangreich untersucht wurde, ist die Verallgemeinerung für ultrakurze Laserpulse bisher nicht formuliert worden. Die Anwendung auf Femtosekunden-Szenarien, wie molekulare Anregungsprozesse unter Beteiligung elektronischer Übergänge und Schwingungsrelaxationen, steht daher noch aus.

1.2. Fragestellungen und Ziel der Arbeit

Vor dem Hintergrund des dargelegten aktuellen Forschungsstandes soll nun auf die damit verbundenen speziellen Fragestellungen der vorliegenden Arbeit eingegangen werden. Gemäß dem Titel der Arbeit ist der Einfluß intensiver Felder auf die molekulare Dynamik in der kondensierten Phase von besonderem Interesse. Das typische Szenario, das vielen Anwendungen der Femtosekunden-Chemie gemeinsam ist, besteht darin, daß ein ultrakurzer optischer Laserpuls einen elektronischen Übergang induziert, der eine dissipative Dynamik des Moleküls zur Folge hat. Ein spezifischer Aspekt dieser Arbeit ist, daß bei der Beschreibung dieses Prozesses Methoden aus den beiden genannten Gebieten zur Anwendung kommen (einerseits die Untersuchungen zur molekularen Dynamik für komplexe Systeme in der kondensierten Phase und andererseits die Untersuchungen zur Feldabhängigkeit von dissipativen Prozessen für idealisierte Modellsysteme).

Im Zuge dieser Arbeit sollen dabei einerseits generelle Betrachtungen zum Feldeinfluß auf dissipative Prozesse angestellt, andererseits aber auch Femtosekunden-Experimente beschrieben werden, bei denen die durch einen starken Pump-Puls induzierte und durch einen schwachen Test-Puls beobachtete gedämpfte Schwingungsdynamik detektiert wird. Als konkrete Anwendung wird das Polymethin-Farbstoff-Molekül IR 125 betrachtet, zu welchem aktuelle experimentelle Ergebnisse vorliegen ([HAR⁺95], [AHW⁺96], [RAH⁺96]).

Es wurde bereits dargelegt, daß die Ableitung von Bewegungsgleichungen für komplexe Systeme Näherungen wie von Markoff oder die Annahme der Feldunabhängigkeit von Dissipation

⁷Siehe auch die weiteren Arbeiten von Haenggi und Mitarbeitern [DS91a], [DS91b], [GH92b], [GH92a], [DGJ⁺93], [ODH93], [UDH94], [HUD95].

erfordert. Die Ableitung der Quanten–Mastergleichung wird daher genau untersucht werden. Insbesondere bei intensiven Laserpulsen wird die zweite Annahme schlecht zu rechtfertigen sein. Nach Kenntnis des Autors berücksichtigen alle bisherigen Untersuchungen in der Literatur den Feldeinfluß von Laserpulsen nur im reversiblen Anteil der Bewegungsgleichung. In dieser Arbeit wird zum erstenmal auch die Pulsabhängigkeit der dissipativen Anteile analysiert werden.

Bei der numerischen Lösung der Dichtematrixgleichungen ist die Wahl der Zustandsbasis entscheidend für den zeitlichen Aufwand. Eine relativ natürliche Wahl ist die Basis, die aus den stationären Zuständen des molekularen Hamilton–Operators gewonnen werden kann. Andererseits hatten wir die Erfolge bei der Beschreibung kontrollierter Anregungsprozesse in der Gasphase mit Hilfe der Floquet–Theorie erwähnt. Außerdem wurden die Untersuchungen zur getriebenen dissipativen Dynamik bei periodischen Feldern im Floquet–Bild zitiert. Diese Untersuchungen legen es nahe, eine Darstellung der Dichtematrix–Gleichung in der Basis instantaner Floquet–Zustände zu formulieren und zu untersuchen, ob diese Vorteile im Vergleich zur Zustandsdarstellung in den stationären Eigenzuständen bietet.

Erste Untersuchungen deuten darauf hin, daß bei Anwesenheit von Dissipation der Anregungsmechanismus auch in der Floquet–Beschreibung komplizierter wird ([Mal95], [MM96]).

Zur Lösung von Bewegungsgleichungen ist es notwendig, die energetische Struktur in Form der beteiligten elektronischen Potentialflächen zu kennen. Da diese, wie bereits erwähnt, für komplexe Moleküle unbekannt sind (Berechnungen zum elektronischen Spektrum liegen nicht vor), wird von einem einfachen Modell ausgegangen, das als Effektivmoden–Oszillator–Modell (EOM) bezeichnet werden wird und in der Literatur gut bekannt ist (so haben Domcke und Mitarbeiter z.B. die angeregten Zustände $S_1(^1B_{3u}, n\pi^*)$ und $S_2(^1B_{2u}, \pi\pi^*)$ von Pyrazin mit Hilfe einer symmetrischen Mode untersucht ([SDK90]), ferner haben May und Mitarbeiter das Modell auf verschiedene Systeme angewandt, siehe z.B. [Kü95], [RM97], [SM97], [Neu98] sowie [SNRM98]. Eine umfassende Darstellung dieses Modells findet sich auch in [Muk95].

Hinsichtlich der zu beschreibenden Ultrakurzzeit–Experimente wird dieses Modell motiviert durch die kohärenten Beiträge im Pump–Test–Signal (auf die experimentellen Ergebnisse sowie deren Deutung wird genauer in Kapitel 5 eingegangen werden). Das EOM beinhaltet hier drei elektronische adiabatische Potentialflächen. Es sind dies die Singulett–Zustände S_0 , S_1 und S_n , wobei die letztere Potentialfläche nicht genau spezifiziert werden kann und daher mit dem Index n gekennzeichnet wurde. Diese Zustände werden ergänzt durch *eine* effektive Schwingungskordinate. Zusätzlich werden die Potentialflächen harmonisch genähert. Die Beschreibung der Schwingungsdynamik mit nur einer effektiven Koordinate wird verbessert durch die Tatsache, daß diese an ein Bad weiterer Moden ankoppelt, wobei die Ankopplung an das Bad in störungstheoretischer Weise berücksichtigt wird ([SM97]). Zur Beschreibung von Prozessen interner Konversion wird auch eine nicht–adiabatische Kopplung zwischen dem S_n – und dem S_1 –Zustand exakt berücksichtigt (d.h. dieser Prozeß wird nicht einfach über einen reinen Raten–Ausdruck, wie er z.B. mit Hilfe der Goldenen Regel der Quantenmechanik aufgestellt werden kann, beschrieben).

([SNRM98]).⁸ In den Experimenten wirkt der 30 Femtosekunden lange (FWHM) Pump-Puls zwischen dem S_0 - und S_n -Zustand, der 20 Femtosekunden lange Test-Puls ist auf den S_0 - S_1 -Übergang eingestellt, dieser detektiert die Pump-Puls-induzierte Dynamik im elektronischen Grundzustand. Zur Untersuchung der Schwingungsdynamik ist es daher wichtig, zunächst das Zusammenspiel der optischen Anregung und der dissipativen Prozesse für das elektronische Zwei-Niveau-System zu studieren. Dies wurde bereits untersucht, und es ist gut bekannt, welche Effekte bei dieser Situation auftreten können: Induzierte Absorption, stimulierte Emission, Energie- und Phasenrelaxation (siehe z.B. [Aut75], [Kop92]). Ein weiterer interessanter Effekt ist das bereits erwähnte Auftreten des dynamischen Loches im elektronischen Grundzustand. Dieser Effekt wird bei der Interpretation der hier zu betrachtenden Ultrakurzzeit-Experimente des Laserfarbstoff-Moleküls IR125, gelöst in Ethylenglykol, als Erklärungsgrundlage dienen.

Durch eine Anpassungsrechnung an die Pump-Test-Spektren im Rahmen des EOM bei Verwendung der gut etablierten Dichtematrixtheorie nach Redfield ([Red57], [Red65], [Blu89]) gewinnt man ein Referenzmodell für Untersuchungen zur verallgemeinerten Theorie mit feldabhängiger Dissipation. Dabei soll zunächst analysiert werden, ob durch den Einfluß von Femtosekunden-Laserpulsen im optischen Bereich Schwingungslebensdauern und Phasenrelaxationsraten vom Feld merklich moduliert werden können ([SM98]). Als Grundeffekt wird dabei die feldstärkeabhängige Änderung des molekularen Energiespektrums in Erscheinung treten, was vom AC-Stark-Effekt her gut bekannt ist. Die Reservoir-Spektraldichte $J(\omega)$ charakterisiert die Dissipation, solange das Reservoir in guter Näherung als Ensemble harmonischer Oszillatoren beschrieben werden kann. J ist die mit Kopplungskonstanten gewichtete Zustandsdichte des Reservoirs und bestimmt die Stärke der Dissipation über ihre Frequenzabhängigkeit. Wenn nun die Übergangsfrequenzen des molekularen Spektrums in einem Frequenzbereich liegen, wo J einen nennenswerten Beitrag liefert, wird Dissipation relevant. Ändern sich die Übergangsfrequenzen feldabhängig deutlich, wenn die Feldstärke erhöht wird, so kann die Stärke der Dissipation unter Umständen beeinflusst werden und eine externe Feldkontrolle von Dissipation wird möglich. Aus den Untersuchungen zu cw-Anregungen ist zu vermuten, daß es zur Beschreibung von Femtosekunden-Experimenten notwendig ist, derartige Effekte zu berücksichtigen. Die bislang unbestätigte Aussage ist, daß ein solcher Effekt auftritt, wenn (a) die Zeit, auf der die Korrelationen der Lösungsmittel-Freiheitsgrade abklingen (diese liegt in der Größenordnung von 100 Femtosekunden ([KP97])), vergleichbar wird mit der zeitlichen Ausdehnung der Laserpulse, und wenn (b) die Laserpulse so intensiv sind, daß ein deutlicher Besetzungstransfer stattfindet ([SfB97]). Die vorliegende Arbeit soll zur Klärung dieser Vermutungen beitragen.

⁸Eine umfassende und aktuelle Darstellung zu photoinduzierten nichtadiabatischen Prozessen findet sich in dem Übersichtsartikel von Domcke und Stock [DS97].

1.3. Gliederung der Arbeit

Durch die oben formulierten Problemstellungen bedingt, gliedert sich die Arbeit wie folgt. In Kapitel 2 wird das Einmoden–Oszillator–Modell, welches einen aktiven Freiheitsgrad berücksichtigt, eingeführt und die Molekül–Lösungsmittel–Wechselwirkung sowie die Molekül–Feld–Wechselwirkung werden spezifiziert. In Kapitel 3 wird im Rahmen des Projektions–Operator–Formalismus die Quanten–Master–Gleichung für den reduzierten statistischen Operator des molekularen Systems durch Elimination der passiven Freiheitsgrade aufgestellt. Dabei werden die üblicherweise verwendeten Näherungen eingehend diskutiert (Störungstheorie in der Molekül–Lösungsmittel–Wechselwirkung, Markoff–Näherung, Feldunabhängigkeit der dissipativen Anteile). Schließlich wird die Struktur der Bewegungsgleichungen für den Standardfall feldunabhängiger Dissipation sowie für den allgemeineren Fall der feldabhängigen Dissipation (beschrieben durch den sogenannten Dissipations–Superoperator) analysiert. Ziel ist es dabei, Bewegungsgleichungen zu formulieren, die eine exakte Berücksichtigung der externen Felder sowohl im reversiblen wie im dissipativen Anteil ermöglichen. In Kapitel 4 wird die durch Laserpulse induzierte Feldabhängigkeit des Dissipations–Superoperators detailliert untersucht, insbesondere mit Hinblick auf Aussagen, die keine numerische Umsetzung der betrachteten Ausdrücke erfordern, sondern direkt aus analytischen Relationen hervorgehen. Diese Überlegungen sind, neben ihrer grundlegenden Bedeutung, auch eine wichtige Referenz für die numerischen Untersuchungen in Kapitel 6. Auf der Grundlage der in den Kapiteln 2–4 formulierten theoretischen Beschreibung können in Kapitel 5 die Ultrakurzzeit–Experimente für das Polymethin–Farbstoff–Molekül IR 125 auf einer Femto– und Pikosekunden–Zeitskala, durch numerische Lösung der Bewegungsgleichungen, detailliert analysiert werden. Durch Untersuchungen mit feldunabhängigem Dissipations–Superoperator wird ein Referenzsystem geschaffen, das Ausgangspunkt für die Untersuchungen in Kapitel 6 ist. Hier wird der Feldeinfluß auf Relaxations– und Dephasingraten sowie auf die Schwingungsdynamik analysiert. In Kapitel 7 werden die Fragestellungen und Ergebnisse noch einmal kurz zusammengefaßt und es wird ein Ausblick auf weitere untersuchungswürdige Aspekte gegeben.

2. Modellbildung für offene Molekularsysteme

Es sollen nun die Grundlagen gelegt werden, die eine Beschreibung molekularer Dynamik bei Anwesenheit dissipativer Prozesse und intensiver Felder ermöglichen. Ausgangspunkt jeder quantenmechanischen Analyse muß die Formulierung des Hamilton-Operators sein. Dabei ist das Konzept der System-Umgebungs-Wechselwirkung wesentlich, da im nächsten Kapitel eine Störungstheorie hinsichtlich dieser Kopplung durchgeführt werden wird. Die Bestimmung der stationären Eigenzustände für das Gesamtsystem System und Umgebung ist grundlegend, da die Bewegungsgleichung in dieser Basis formuliert und gelöst werden wird. Es ist gut bekannt, wie man vorzugehen hat, die Darstellung dient jedoch auch der Festlegung der Notation für die weiteren Kapitel.

2.1. Der Hamilton-Operator

Betrachtet werden soll ein molekulares System (z.B. ein Farbstoffmolekül) in der kondensierten Phase (die Umgebung kann z.B. eine Festkörpermatrix oder eine Lösung sein), das mit einem oder mehreren elektromagnetischen Feldern in Wechselwirkung stehen möge. Der Hamilton-Operator des gesamten Systems ist gegeben durch

$$H(t) = H_M + H_{MF}(t) + H_R + H_{MR} . \quad (2.1)$$

Dabei ist H_M der stationäre Molekül-Hamilton-Operator, H_{MF} der Molekül-Feld-Wechselwirkungsanteil, H_R der Hamilton-Operator der Umgebung (der Index R steht für Reservoir und resultiert aus der Annahme, daß die Umgebung ein makroskopisches System darstellt, das als thermisches Reservoir wirkt ¹), und H_{MR} die Molekül-Umgebungs-Wechselwirkung. Prinzipiell wäre es auch denkbar, daß ein Anteil $H_{RF}(t)$ beiträgt, wir wollen aber davon ausgehen, daß die Wechselwirkung der äußeren Felder mit den Freiheitsgraden der Umgebung vernachlässigbar ist. Dies beinhaltet die Annahme, daß die äußeren Felder einen Spektralbereich der Umgebung abtasten sollen, in dem diese praktisch transparent ist.

Wie in der Einleitung (Kapitel 1) diskutiert, ist es zur Beschreibung der molekularen Dynamik in der kondensierten Phase notwendig, eine Einteilung hinsichtlich der interessierenden relevanten und der irrelevanten Freiheitsgrade vorzunehmen. Das isolierte Gesamtsystem, das durch den Hamiltonoperator H charakterisiert ist, wird daher in ein relevantes System Σ_S (das Molekül)

¹Erst dadurch macht es Sinn, von einer Temperatur zu sprechen.

und seine Umgebung Σ_R (z.B. das Lösungsmittel) aufgeteilt.² Der Hamiltonoperator erfährt eine entsprechende Zerlegung

$$H(t) = H_S(t) + H_R + H_{SR} , \quad (2.2)$$

$$H_S(t) := H_M + H_{MF}(t) . \quad (2.3)$$

$H_S(t)$ ist der Hamiltonoperator des relevanten Systems Σ_S , H_R der Anteil des umgebenden Reservoirs Σ_R und $H_{SR} \equiv H_{MR}$ beschreibt die System–Reservoir–Wechselwirkung.

Die Molekül–Feld–Wechselwirkung wird in dieser Arbeit in Dipol–Näherung verwendet werden, bei der das elektrische Feld eine klassische Größe darstellt

$$H_{MF}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{E}(t) . \quad (2.4)$$

$$= -\hat{\boldsymbol{\mu}} \mathbf{F}(t) \cos \omega t . \quad (2.5)$$

Dabei ist $\mathbf{F}(t)$ die Pulseinhüllende, ω die Laserfrequenz. Sowohl das isolierte Molekül als auch seine (makroskopische) Umgebung sind aus Elektronen und Kernen aufgebaut. r_i seien die elektronischen und Q_i die Kernkoordinaten des Moleküls, z_i und Z_i die der Umgebung. Die Teil-Hamiltonoperatoren tragen dann folgende Abhängigkeiten von diesen Koordinaten

$$H_M(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = H_e(\mathbf{r}) + H_K(\mathbf{Q}) + V_{e-K}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) , \quad (2.6)$$

$$H_R(\mathbf{z}, \mathbf{Z}) = H_e(\mathbf{z}) + H_K(\mathbf{Z}) + V_{e-K}(\mathbf{z}, \mathbf{Z}) . \quad (2.7)$$

H_e kennzeichnet hier den rein elektronischen Anteil, $H_K = T_K + V_{K-K}$ den reinen Kernanteil, der sich aus dem kinetischen Anteil T_K und der Kern–Kern–Wechselwirkung V_{K-K} zusammensetzt. V_{e-K} kennzeichnet den Anteil der Coulomb–Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen. Der Wechselwirkungsterm H_{MR} enthält alle Coulomb–Wechselwirkungs–Terme, die die elektronischen und die vibronischen Freiheitsgrade von Molekül und Umgebung miteinander verknüpfen

$$H_{MR}(\mathbf{r}, \mathbf{Q}, \mathbf{z}, \mathbf{Z}) = H_{MR}^I(\mathbf{r}, \mathbf{Z}) + H_{MR}^{II}(\mathbf{Q}, \mathbf{z}) + H_{MR}^{III}(\mathbf{r}, \mathbf{z}) + H_{MR}^{IV}(\mathbf{Q}, \mathbf{Z}) . \quad (2.8)$$

2.2. Born–Oppenheimer–Näherung

Es soll nun das Eigenwert–Problem der isolierten Teil–Hamilton–Operatoren H_M, H_R analysiert werden, wobei die Betrachtung für beide formal identisch ist, so daß wir uns hier auf die von H_M beschränken können.

Die stationären Zustände des molekularen Systems werden mittels der zeitunabhängigen Schrödinger–Gleichung bestimmt

$$H_M(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) . \quad (2.9)$$

²Mathematisch bedeutet dies, daß der Gesamt–Hilbertraum als direktes Produkt der Teil–Hilberträume dargestellt wird.

Die Lösung dieser Gleichung wird erleichtert durch die Tatsache, daß Atomkerne um mindestens drei Größenordnungen schwerer sind als Elektronen. Dieser Umstand bedingt, daß sich in sehr guter Näherung die Elektronen instantan auf die jeweilige Lage der Kerne einstellen, während die Kerne sich in einem effektiven Potential bewegen, das aus der Mittelung über die Ladungsverteilung der Elektronen resultiert. Man geht zunächst von einem elektronischen Hamilton-Operator H_e' aus, dessen Eigenzustände bekannt sein sollen. Wenn die Elektronenbewegung instantan der Kernbewegung folgt, so sollten die Elektronenfunktionen in guter Näherung nur noch parametrisch von den Kernlagen abhängen

$$H_e'(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \phi_m'(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = E_m'(\mathbf{Q}) \phi_m'(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) . \quad (2.10)$$

Die Lösungsvektoren bilden eine vollständige Basis, in welcher die Gesamtwellenfunktion dargestellt werden kann als ([BHW79])

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \sum_{m'} \chi_{m'}(\mathbf{Q}) \phi_{m'}'(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) . \quad (2.11)$$

Die Koeffizienten dieser Entwicklung sind die *Kernwellenfunktionen* ([Zü85]). Einsetzen in die stationäre Schrödingergleichung liefert dann für die Kernwellenfunktionen

$$[T_K + U_m(\mathbf{Q}) - E] \chi_m(\mathbf{Q}) = - \sum_{m' \neq m} [\Theta_{mm'}(\mathbf{Q}) + \Delta H_{mm'}(\mathbf{Q})] \chi_{m'}(\mathbf{Q}) , \quad (2.12)$$

wobei definiert wurde

$$U_m(\mathbf{Q}) \equiv E_m'(\mathbf{Q}) + V_{K-K}(\mathbf{Q}) + \Delta H_{mm}(\mathbf{Q}) + (T_K)_{mm} , \quad (2.13)$$

$$\Theta_{mm'}(\mathbf{Q}) \equiv (T_K)_{mm'} - \sum_{I=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{M_I} \langle \phi_m' | \nabla_{\mathbf{Q}_I} | \phi_{m'}' \rangle \nabla_{\mathbf{Q}_I} , \quad (2.14)$$

$$\Delta H_{mm'}(\mathbf{Q}) \equiv (H_e + V_{e-K} - H_e')_{mm'}(\mathbf{Q}) . \quad (2.15)$$

Dabei sind M_I die Masse und \mathbf{Q}_I der Ort des I-ten Kerns. Auf der rechten Seite der Gleichung 2.12 stehen Terme, welche die Kopplung zwischen den Kernwellenfunktionen unterschiedlicher elektronischer Zustände berücksichtigen. Dabei wird Θ als *dynamische Kopplung*, ΔH als *statische Kopplung* bezeichnet. Verschwindet die statische Kopplung, so spricht man von einer *adiabatischen Basis*, ist hingegen die dynamische Kopplung Null, von einer *diabatischen Basis*. Im Rahmen der sogenannten *adiabatischen Näherung* entkoppeln die Kernwellenfunktionen näherungsweise und man gewinnt aus Gleichung 2.12

$$[T_K + U_m(\mathbf{Q})] \chi_{mM}(\mathbf{Q}) = E_{mM} \chi_{mM}(\mathbf{Q}) . \quad (2.16)$$

M kennzeichnet hier die zu einem elektronischen Zustand m gehörenden Lösungen. Der dynamische Korrekturterm $(T_K)_{mm}$ in Gleichung 2.13 ist als Potential einer Trägheitskraft infolge der Kernbewegung zu interpretieren. In der *Born-Oppenheimer-Näherung* wird dieser Term vernachlässigt ([HW96]). Das effektive Potential U_m , welches man als *Potentialfläche* bezeichnet, setzt sich dann aus folgenden Beiträgen zusammen

$$U_m(\mathbf{Q}) = E_m'(\mathbf{Q}) + V_{K-K}(\mathbf{Q}) + \Delta H_{mm}(\mathbf{Q}) . \quad (2.17)$$

Wie bereits im einleitenden ersten Kapitel erwähnt, kann man bei Kenntnis der Potentialfläche Vorhersagen über die molekulare Dynamik machen (z.B. für die Schwingungsperiode eines Wellenpaketes in einem bestimmten elektronischen Zustand) und umgekehrt aus experimentellen Beobachtungen Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Potentialfläche ziehen ([Zew94]).

2.3. Das Effektivmoden–Oszillator–Modell (EOM)

2.3.1. Die Basis stationärer Zustände

Im einleitenden ersten Kapitel wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Dichtematrixtheorie es ermöglicht, die Dynamik ausgewählter relevanter Freiheitsgrade durch geeignete Projektion aus der Mannigfaltigkeit aller vorhandenen zu behandeln. Die eliminierten Freiheitsgrade gehen dann in die Beschreibung als Reservoir ein. Ausgangspunkt ist immer die Einteilung der Gesamtheit der Kernfreiheitsgrade in einen relevanten Anteil \mathbf{Q} und einen Bad–Anteil \mathbf{Z} . Dazu untersuchen wir hier den Fall einer effektiven Reaktionskoordinate Q .³

Die im Rahmen der Born–Oppenheimer–Näherung eingeführten Potentialflächen $U_m(Q, \mathbf{Z})$ in Gl. 2.17 können für hinreichend kleine Auslenkungen durch Entwicklung um ihre jeweiligen lokalen Minima harmonisch genähert werden

$$U_m(Q, \mathbf{Z}) \approx U_m^{(S)}(\Delta Q_m) + U_m^{(R)}(\Delta \mathbf{Z}_m) + W_m(\Delta Q_m, \Delta \mathbf{Z}_m). \quad (2.18)$$

Dabei kennzeichnen $\Delta Q_m := Q - Q_m^{(0)}$ und $\Delta \mathbf{Z}_m := \mathbf{Z} - \mathbf{Z}_m^{(0)}$ die Abweichungen vom Potentialminimum der m -ten Potentialfläche des Systems bzw. des Reservoirs. Die bei der Entwicklung auftretenden gemischten Terme in ΔQ_m und $\Delta \mathbf{Z}_m$ wurden in den Funktionen W_m zusammengefaßt.

Die Funktionen $W_m(\Delta Q_m, \Delta \mathbf{Z}_m)$ beschreiben die koordinatenabhängige Kopplung zwischen System– und Umgebungsfreiheitsgraden, d.h. sie entsprechen dem Wechselwirkungs–Hamilton–Operator $H_{SR} = H_{MR}$ definiert mit Bezug auf den elektronischen Zustand $|m\rangle$.

Es liegt nahe, hier die Lösungen der stationären Schrödinger–Gleichung in der Born–Oppenheimer Näherung (Gl. 2.17) ohne Berücksichtigung der System–Umgebungs–Wechselwirkung W_m zu nutzen [KMS94]

$$[T_K + U_m^{(S)}(\Delta Q_m) + U_m^{(R)}(\Delta \mathbf{Z})] \Psi_{mM\bar{M}}(Q, \mathbf{Z}) = E_{mM\bar{M}} \Psi_{mM\bar{M}}(Q, \mathbf{Z}). \quad (2.19)$$

Entsprechend der Struktur dieser Gleichung können die Lösungen faktorisiert werden, d.h. man setzt

$$\Psi_{mM\bar{M}}(Q, \mathbf{Z}) = \chi_{mM}(\Delta Q_m) \bar{\chi}_{m\bar{M}}(\Delta \mathbf{Z}_m). \quad (2.20)$$

³Wie der Fall zweier Koordinaten zu behandeln ist, wurde z.B. in [RM97] demonstriert.

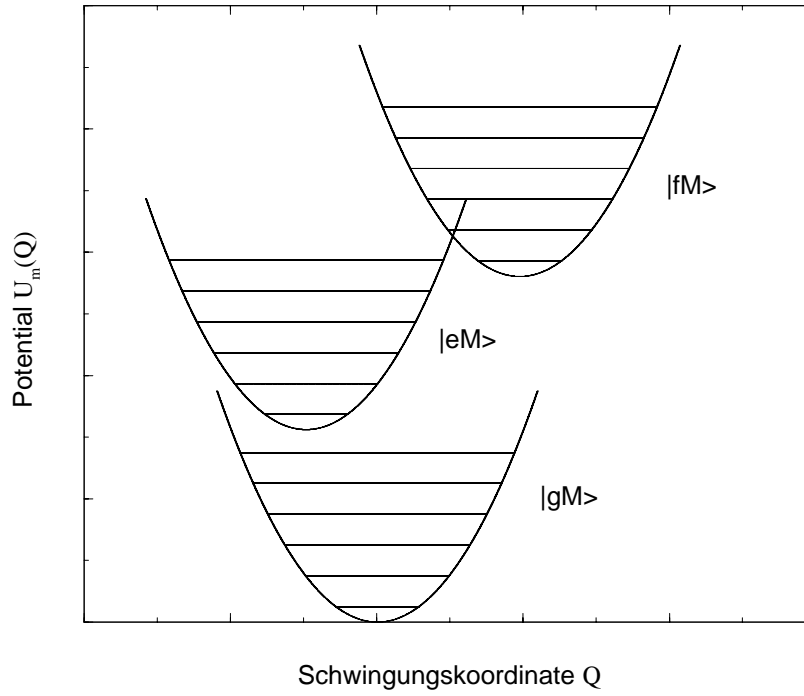


Abbildung 2.1.: Das Effektivmoden-Oszillator-Modell. Gezeigt sind die elektronischen Potentialflächen und Energien des relevanten Systems, aufgetragen über der Schwingungskordinate Q . Der Index $m=g,e,f$ kennzeichnet den Grundzustand (g) und die angeregten Zustände ($e=excited$) und ($f=further excited$).

Hierbei kennzeichnen M bzw. \bar{M} einen Satz von Quantenzahlen des relevanten Systems $\{M\}$ bzw. des Wärmebads $\{M_\xi\}$. Die Basis der stationären Zustände ist somit gegeben durch

$$|mM\bar{M}\rangle = \phi_m(\mathbf{r})\chi_{mM}(\Delta Q_m)\bar{\chi}_{m\bar{M}}(\Delta \mathbf{Z}_m). \quad (2.21)$$

2.3.2. Potentialflächen und System-Umgebungs-Wechselwirkung

Nun sollen die Potentialflächen sowie die konkrete Gestalt der System-Umgebungs-Wechselwirkung näher spezifiziert werden. Dabei wird hier davon ausgegangen, daß von den beteiligten Potentialflächen nur der harmonische Anteil relevant ist, d.h. daß eine Entwicklung der Potentialflächen bis zu quadratischen Termen in der Auslenkung ausreichend ist. Denkt man sich eine kanonische Transformation zu Normalkoordinaten durchgeführt, so kann man für die adiabatischen Potentialflächen in harmonischer Näherung schreiben (bei Einführung einer dimensionslosen Koordinate) ⁴

$$U_m^{(S)}(\Delta Q_m) \approx U_m^{(0)} + \frac{\hbar\omega_m}{4}(Q - Q_m^{(0)})^2. \quad (2.22)$$

Der als *Potentialwert* bezeichnete Parameter $U_m^{(0)}$ ([Zü85]) legt den energetischen Ursprung der Potentialfläche fest. ω_m ist die Schwingungsfrequenz des Oszillators zum elektronischen Zustand

⁴Einführung dimensionsloser Koordinaten durch die Ersetzung $Q \rightarrow Q * \sqrt{\frac{2\mu_r\omega}{\hbar}}$, dabei ist μ_r die reduzierte Masse.

$|m\rangle$. Das Effektiv-Moden-Modell dreier elektronischer Zustände ist beispielhaft in Abbildung 2.1 dargestellt.

Von den Umgebungsfreiheitsgraden wird angenommen, daß sie aus einer Gesamtheit unabhängiger harmonischer Oszillatoren bestehen, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Es gilt dann analog für die Potentialfläche der Umgebungsfreiheitsgrade

$$\hat{U}^{(R)}(\mathbf{Z}) \approx \sum_{\xi} \left(U_{\xi}^{(0)} + \frac{\hbar\omega_{\xi}}{4} Z_{\xi}^2 \right), \quad (2.23)$$

wobei sich die Koordinaten auf den Koordinatenursprung $\mathbf{Z} = 0$ beziehen. Die Lösungen der Schrödingergleichung (2.19) sind für das Problem endlich vieler ungekoppelter harmonischer Oszillatoren gegeben durch ([Mes58])

$$\Psi_{m,M,\bar{M}}(Q, \mathbf{Z}) = \chi_{mM}(\Delta Q_m) \prod_{\xi} \chi_{M_{\xi}}(Z_{\xi}), \quad (2.24)$$

wobei gilt (analog für die Umgebungsfreiheitsgrade)

$$\chi_{mM}(\Delta Q_m) = (2^M M \sqrt{2\pi})^{-1/2} \exp(-(\Delta Q_m/\sqrt{2})^2) H_M(\Delta Q_m/\sqrt{2}). \quad (2.25)$$

Dabei sind die H_M die Hermite-Polynome. Die Energie-Eigenwerte sind entsprechend gegeben durch

$$E_{mM\bar{M}} = U_m^{(0)} + \hbar\omega_m(M + \frac{1}{2}) + \sum_{\xi} \left(U_{\xi}^{(0)} + \hbar\omega_{\xi}(M_{\xi} + \frac{1}{2}) \right). \quad (2.26)$$

Bei der System-Umgebungs-Kopplung wird angenommen, daß nur kleine Abweichungen von den Gleichgewichtslagen von Bedeutung sind und daher eine Taylor-Entwicklung in den Auslenkungen hinreichend schnell konvergiert

$$H_{SR} = \sum_m W_m(Q, \mathbf{Z}) |m\rangle\langle m| \quad (2.27)$$

$$= \sum_{m,\xi} k_{m,\xi} \Delta Q_m Z_{\xi} |m\rangle\langle m|. \quad (2.28)$$

Damit erhält man eine bilineare Kopplung, die sich darstellen läßt als

$$H_{SR} = \sum_m K_m(Q) \Phi_m(\mathbf{Z}) |m\rangle\langle m|, \quad (2.29)$$

$$K_m(Q) := \Delta Q_m, \quad (2.30)$$

$$\Phi_m(\mathbf{Z}) := k_{m,\xi} Z_{\xi}. \quad (2.31)$$

Die Matrixelemente von K_m sind für die weiteren Betrachtungen wichtig. Sie lassen sich wie folgt darstellen (Matrixelemente der dimensionslosen Schwingungskordinate bezüglich der Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators, siehe [Mes58])

$$\langle \mu | K_m | \nu \rangle = \delta_{m\nu} \left(\delta_{M+1,N} \sqrt{M+1} + \delta_{M-1,N} \sqrt{M} \right). \quad (2.32)$$

Wie aus der Literatur gut bekannt ist ([SW84]), führt ein in der relevanten Systemkoordinate linearer Kopplungsbeitrag zu Schwingungsübergängen im Molekül, bei denen genau ein Energiequant $\hbar\omega_m$ mit der Umgebung ausgetauscht wird. Berücksichtigt man quadratische Beiträge in ΔQ_m , so wird auch die Beschreibung von Zweiquantenprozessen sowie elastischen Streuprozessen möglich (siehe Anhang E). Die elastische Streuung führt dabei nur zu einer reinen Phasenrelaxation (*pure dephasing*), es findet kein Energieaustausch statt.

2.4. Floquet–Theorie für intensive Laserfelder

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ermöglicht die Floquet–Theorie eine recht anschauliche Beschreibung photoinduzierter molekularer Anregungsprozesse für die Gasphase, insbesondere auch für intensive Felder. In den folgenden Kapiteln soll u.a. die Frage diskutiert werden, ob die Floquet–Theorie auch für dissipative Prozesse bei Anwesenheit intensiver Laserpulse eine geeignete Darstellung liefert. Daher werden wir hier kurz auf die Grundlagen dieses Zugangs eingehen.

Die stationär berechneten Eigenenergien und Eigenzustände des Moleküls werden bei streng periodischen zeitabhängigen starken Feldern keine Eigenenergien mehr sein, sondern eine feldabhängige Modifikation erfahren (wie vom AC–Stark–Effekt bekannt). So, wie die stationären Zustände Eigenzustände des *zeitunabhängigen* Hamilton–Operators sind, sind die *Floquet–Zustände* Eigenzustände des *zeitabhängigen* Floquet–Hamilton–Operators. Als System–Hamilton–Operator hatten wir eingeführt (\mathbf{x} kennzeichnet die Gesamtheit der elektronischen und Kernkoordinaten)

$$H_S(\mathbf{x}, t) := H_M(\mathbf{x}) + H_{MF}(t) . \quad (2.33)$$

Wenn nun das äußere Feld streng periodisch mit der Periode T ist (d.h. $F(t) = \text{const}$), so gilt

$$H_S(\mathbf{x}, t) = H_S(\mathbf{x}, t + T) . \quad (2.34)$$

Das *Theorem von Floquet* (siehe z.B. [Hol95]) sagt dann aus, daß man die Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung darstellen kann in der Form ⁵

$$\psi(\mathbf{x}, t) = u(\mathbf{x}, t) \exp -i\epsilon t/\hbar , \quad (2.35)$$

$$u(\mathbf{x}, t + T) = u(\mathbf{x}, t) . \quad (2.36)$$

Die Größe ϵ heißt *Floquet–Index* oder *Quasienergie*. Dieses Resultat ist in Analogie zum *Bloch’schen Theorem* in der Festkörperphysik zu sehen. ⁶ Setzt man obige Darstellung 2.35 in die zeitabhängige Schrödinger–Gleichung ein, so erhält man ein zeitabhängiges Eigenwertproblem, das für den Fall periodischer Hamiltonoperatoren in Analogie zum stationären Problem zu sehen

⁵ Auch bei Anwesenheit mehrerer zeitlich periodischer Felder kann die Theorie erfolgreich verwendet werden (*many–mode–floquet–theory*, siehe [Chu85], [Chu89]).

⁶ Rein *mathematisch* spielt es keine Rolle, ob die Interpretation der Variable, in welcher der Hamilton–Operator periodisch ist, mit dem Raum oder der Zeit verknüpft ist.

ist

$$\mathcal{H}_S(\mathbf{x}, t) := H_S(\mathbf{x}, t) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (2.37)$$

$$\mathcal{H}_S(\mathbf{x}, t) u_n(\mathbf{x}, t) = \epsilon_n u_n(\mathbf{x}, t). \quad (2.38)$$

Die Floquetzustände u_n sind dann als Lösungen der Gleichung 2.38 zur Randbedingung 2.36 zu bestimmen.⁷ Man erkennt unmittelbar, daß man mit einer Lösung eine ganze Äquivalenzklasse von Lösungen gewinnt

$$u_\alpha(\mathbf{x}, t) = u_k(\mathbf{x}, t) e^{im\omega t}, \quad (m = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots), \quad (2.39)$$

$$\epsilon_\alpha = \epsilon_k + m\hbar\omega, \quad \alpha \equiv (k, m). \quad (2.40)$$

Die Quasienergien sind also nur modulo eines ganzzahligen Vielfachen der Anregungsenergie bestimmt. Sie lassen sich in *Brillouin-Zonen* anordnen, in denen sich je Quasienergie-Eigenwert ein Vertreter jeder Klasse findet. Die erste Brillouin-Zone ist das Intervall $-\hbar\omega \leq \epsilon < \hbar\omega$. Die Quasienergien werden in kanonischer Weise so gewählt, daß sie im Fall verschwindender Feldstärke zu den stationären Eigenwerten des zeitunabhängigen Hamilton-Operators korrespondieren.⁸

Der mathematisch ideale Fall eines streng periodischen Laserfeldes ist nur in bestimmten Situationen von Interesse (z.B. bei der Bestimmung linearer Absorptionsspektren). Die Brauchbarkeit der Floquet-Darstellung hängt entscheidend von der Übertragbarkeit auf Laserpulse ab. Dies gewährleistet das *Adiabatenprinzip*, das z.B. in [BH89a] diskutiert ist: Ist die Amplitudenfunktion des Feldes $F(t)$ langsam veränderlich im Vergleich zur schnellen Oszillation mit der Periode T und ist das System zum Anfangszeitpunkt in einem bestimmten Floquet-Zustand

$$\psi(0) = u_\alpha^{F(0)}(0), \quad (2.41)$$

wobei der hochgestellte Index die Feldamplitude zum Anfangszeitpunkt kennzeichnet, so geht die Lösung adiabatisch aus der für den stationären Fall hervor

$$\psi(t) = u_\alpha^{F(t)}(t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \epsilon_\alpha^{F(\tau)} d\tau\right). \quad (2.42)$$

Abweichungen vom adiabatischen Verhalten ergeben sich in der Nähe von vermiedenen Kreuzungen (*avoided crossings*) der Quasienergien. Diese Abweichungen können im Rahmen des Landau-Zener-Formalismus verstanden werden ([BDH88], [BDK88]).

Wichtig für die Betrachtungen dieser Arbeit ist, daß auch Pulse und nicht nur streng periodische elektromagnetische Felder im Rahmen des Floquet-Formalismus behandelt werden können.

⁷Der Floquet-Hamiltonian hat als Definitionsbereich den Raum der periodischen Funktionen, welcher mit dem Skalarprodukt $\langle\langle u | v \rangle\rangle := \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle u | v \rangle$ ausgestattet ist. Die Vollständigkeitsrelation in diesem Raum lautet $\sum_n u_n(\mathbf{x}, t) u_n^*(\mathbf{x}', t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') T \delta_T(t - t')$ (δ_T kennzeichnet die in T periodische δ -Distribution).

⁸Dies bedeutet nicht notwendig, daß zu jeder Quasienergie ein stationärer Eigenwert korrespondiert ! Vergleiche z.B. [HJ94].

Mit den Betrachtungen dieses Kapitels sind die Grundlagen gelegt, dynamische Prozesse zu beschreiben, indem eine Bewegungsgleichung formuliert und in der Basis stationärer oder zeitabhängiger Zustände gelöst wird. Diese Bewegungsgleichung ist für molekulare Systeme in der Gasphase durch die Schrödingergleichung gegeben, reicht jedoch in Situationen der kondensierten Phase nicht mehr aus. Eine verallgemeinerte Bewegungsgleichung wird im folgenden Kapitel im Rahmen des Dichtematrixformalismus abgeleitet werden.

3. Dichtematrixtheorie

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, kann sich die Diskussion molekularer Dynamik bei Anwesenheit einer dissipativen Umgebung nicht mehr allein auf die Schrödingergleichung stützen, da die Zahl der Freiheitsgrade für das Gesamtsystem Molekül und Umgebung zu einer nicht mehr behandelbaren Komplexität führt. Darüber hinaus ist man lediglich an der Zeitentwicklung einiger relevanter molekularer Freiheitsgrade interessiert, welche an die makroskopische Zahl von Reservoir-Freiheitsgraden ankoppeln. Daher wurde im letzten Kapitel das EOM eingeführt.

Aus der mangelnden Kenntnis des reinen Zustandes des Gesamtsystems heraus¹ betrachtet man ein Ensemble von vielen gleichen Systemen. Jedes möge sich in einem wohldefinierten, reinen Zustand $|\Psi_m\rangle$ befinden, der mit der Wahrscheinlichkeit w_m im Ensemble auftritt.² Wie gut bekannt ist ([Fic88]), wird der statistische Operator W eingeführt als

$$W(t) := \sum_m w_m |\Psi_m\rangle \langle \Psi_m|. \quad (3.1)$$

Nachdem der fehlenden Kenntnis über den reinen Zustand des Gesamtsystems durch eine zusätzliche Ensemble-Statistik Rechnung getragen wurde, soll es nun um die Elimination irrelevanter Information über die Umgebungsfreiheitsgrade gehen. Dazu wird eine Spurbildung über die Umgebungsfreiheitsgrade durchgeführt. Man gelangt zum sogenannten *reduzierten statistischen Operator*, der im Hilbertraum des Teilsystems Σ_S definiert ist als ([FS90])

$$\rho_S(t) := \text{Sp}_R \{ W(t) \}. \quad (3.2)$$

Mit dem so eingeführten reduzierten statistischen Operator können Erwartungswerte von Observablen X_S des Teilsystems Σ_S gemäß

$$\langle X_S \rangle := \text{Sp} \{ W X_S \} = \text{Sp}_S \{ \rho_S X_S \} \quad (3.3)$$

berechnet werden.³ Nun ist aber mit Hinblick auf Anwendungen Gleichung 3.2 keine ausreichende Berechnungsgrundlage für den reduzierten statistischen Operator. Stattdessen hat man für den reduzierten statistischen Operator eine Bewegungsgleichung aufzustellen, die bei vorgegebener Anfangsbedingung eine Bestimmung der molekularen Eigenschaften zu jedem Zeitpunkt ermöglicht. Damit wird eine Beschreibung von Experimenten möglich, bei welchen die ultrakurze Dynamik molekularer Systeme untersucht wird.

¹Es ist in der Literatur umstritten, ob es einen solchen überhaupt gibt, für eine Übersicht zu diesem Thema siehe z.B. [Sch93].

²Entsprechend der Interpretation der Gewichte w_m als Wahrscheinlichkeiten erfüllen sie die Relationen $w_m \in [0, 1]$ sowie $\sum_m w_m = 1$.

³Dabei wurde von der möglichen Faktorisierung der Spur in System- und Umgebungsanteil, $\text{Sp} = \text{Sp}_R \text{Sp}_S$, Gebrauch gemacht.

3.1. Exakte Bewegungsgleichungen

In der Einleitung (Kapitel 1) wurde bereits auf die Bedeutung der Quanten–Master–Gleichung zur Beschreibung der Dynamik von Molekülen in der kondensierten Phase eingegangen. Es sollen nun die erforderlichen Dichtematrixgleichungen für das relevante molekulare System im Rahmen des etablierten *Projektionsoperator–Formalismus* ⁴ abgeleitet werden. Für die resultierende Bewegungsgleichung gibt es mehrere äquivalente Darstellungen. Dies ist mit Hinblick auf die zu diskutierende Markoff–Näherung, wie sich herausstellen wird, von grundlegender Bedeutung. Zwei, mit Hinblick auf die durchzuführende Störungstheorie bezüglich der System–Reservoir–Kopplung geeignete, Formulierungen sind die Nakajima–Zwanzig–Gleichung ([Nak58], [Zwa61]), sowie die *convolutionless*–Quanten–Master–Gleichung von Hashitsume, Shibata und Takahashi ([HSS77], [SH79]). Andere Darstellungen, wie von Fuliński ([FK68]), die mit Hinblick auf störungstheoretische Untersuchungen weniger geeignet sind, sollen in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert werden. Die Äquivalenz der verschiedenen Zugänge ist in [Ful78] und [Gzy81] bewiesen.

3.1.1. Liouville–von Neumann–Gleichung

Die Wahrscheinlichkeiten w_m in 3.1 sollen zeitunabhängig sein, dies bedeutet, daß das System einzig und allein seiner quantenmechanischen Dynamik folgt. ⁵ Die reinen Zustände entwickeln sich zeitlich gemäß der Schrödingergleichung, so daß als Bewegungsgleichung für das isolierte Gesamtsystem die gut bekannte *Liouville–von Neumann–Gleichung* resultiert ([Fic88])

$$\frac{\partial}{\partial t} W(t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), W(t)] . \quad (3.4)$$

Diese Bewegungsgleichung ist der Ausgangspunkt zur Ableitung der Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator. Für die weiteren Betrachtungen führt eine Formulierung mit Hilfe von Superoperatoren ⁶ zu mathematischen Vereinfachungen. Der *Liouville–Superoperator* \mathcal{L} ist definiert als ([FS90]) ^{7 8}

$$\mathcal{L}X := \frac{1}{\hbar} [H, X] . \quad (3.5)$$

Die Liouville–von Neumann–Gleichung lautet dann ⁹

$$\frac{\partial}{\partial t} W(t) = -i\mathcal{L}(t) W(t) . \quad (3.6)$$

⁴Siehe z.B. die Monographie von Grabert [Gra82], das Lehrbuch von Fick und Sauermann [FS90] oder den Übersichtsartikel von Rau und Müller [RM96].

⁵Vergleiche auch die Diskussion in [Sch94].

⁶So wie Operatoren auf dem Hilbertraum als Abbildungen zwischen Zuständen wirken, transformieren Superoperatoren Operatoren in Operatoren. Als *Liouville–Raum* definiert man den Raum der linearen Operatoren, Superoperatoren sind dann als Abbildungen auf dem Liouville–Raum erklärt.

⁷Superoperatoren werden im folgenden durch kursive Symbole $\mathcal{L}, \mathcal{P}, \mathcal{Q}, \mathcal{U}, \dots$ gekennzeichnet.

⁸Anstelle von $\mathcal{L}(X)$ schreibt man einfach $\mathcal{L}X$.

⁹Diese Gleichung hat nun rein mathematisch eine analoge Gestalt wie die Schrödingergleichung. In der Tat lassen sich weitreichende Analogien zwischen Hilbert– und Liouvilleraum ziehen. Dies soll hier jedoch nicht weiter verfolgt werden, es sei auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen, z.B. [Muk95], [FS90].

3.1.2. Nakajima–Zwanzig–Gleichung

Der Liouville–Operator $\mathcal{L}(t)$ spaltet sich entsprechend der Einteilung des Hamilton–Operators 2.2 auf, d.h.

$$\mathcal{L}(t) = \mathcal{L}_S(t) + \mathcal{L}_R + \mathcal{L}_{SR} . \quad (3.7)$$

Da wir im folgenden Störungstheorie hinsichtlich der System–Reservoir–Kopplung durchführen wollen, ist es zweckmäßig, die Liouville–von Neumann–Gleichung im Wechselwirkungsbild bezüglich dieser Kopplung zu formulieren. Der Bildwechsel wird durch den nachstehenden Zeitentwicklungsoperator ermöglicht

$$\mathcal{U}_0(t, t_0) = T_+ \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau (\mathcal{L}_S(\tau) + \mathcal{L}_R) \right) . \quad (3.8)$$

Da wir externe zeitabhängige Felder berücksichtigen, tritt hier der *Dyson'sche Zeitordnungsoperator* T_+ auf ([Fic88]). Die weitere Ableitung der relevanten Bewegungsgleichungen geht von der Liouville–von Neuman–Gleichung aus, die im Wechselwirkungsbild (Index I) folgende Darstellung besitzt

$$\frac{\partial}{\partial t} W^{(I)}(t) = -i \mathcal{L}_{SR}^{(I)} W^{(I)}(t) , \quad (3.9)$$

$$\mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) = \mathcal{U}_0^+(t, t_0) \mathcal{L}_{SR} . \quad (3.10)$$

Zur Elimination der Umgebungsfreiheitsgrade wird nun der zeitunabhängige *Projektionsoperator*

$$\mathcal{P} X := R_{eq} S p_R \{ X \} \quad (3.11)$$

durch Wirkung auf beliebige Operatoren X eingeführt ([AK64]). R_{eq} kennzeichnet dabei den statistischen Operator der Umgebung.¹⁰ Durch Anwendung des Projektionsoperators und anschließende Spurbildung über die Reservoirfreiheitsgrade erhält man zunächst

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^{(I)}(t) = \frac{\partial}{\partial t} \text{Sp} \{ W^{(I)}(t) \} \quad (3.12)$$

$$= -i \text{Sp}_R \{ \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) (R_{eq} \rho^{(I)}(t) + \mathcal{Q} W^{(I)}(t)) \} , \quad (3.13)$$

wobei der zu \mathcal{P} orthogonale Projektions–Operator¹¹ gemäß $\mathcal{Q} := 1 - \mathcal{P}$ eingeführt wurde. Analog erhält man durch Anwendung von \mathcal{Q} die Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} (\mathcal{Q} W^{(I)}(t)) = -i \mathcal{Q} \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) (R_{eq} \rho^{(I)}(t) + \mathcal{Q} W^{(I)}(t)) , \quad (3.14)$$

deren integrierte Form sich wie folgt darstellt

$$\mathcal{Q} W^{(I)}(t) = \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} W^{(I)}(t_0) - i \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{S}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\tau) R_{eq} \rho^{(I)}(\tau) , \quad (3.15)$$

¹⁰In der Regel geht man davon aus, daß R_{eq} der kanonische statistische Operator ist.

¹¹Orthogonal bedeutet, daß gilt $\mathcal{P}\mathcal{Q} = \mathcal{Q}\mathcal{P} = 0$.

wobei der Superoperator \mathcal{S} eingeführt wird als

$$\mathcal{S}(t, \tau) := T_+ \exp \left(-i \int_{\tau}^t d\bar{\tau} \mathcal{Q} \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\bar{\tau}) \right) . \quad (3.16)$$

Aus Gleichung 3.13 erhält man durch Einsetzen aus Gleichung 3.15 schließlich die *Nakajima-Zwanzig-Gleichung* in Wechselwirkungsdarstellung ([Nak58], [Zwa61], [FS90]), wenn zusätzlich die Abkürzung $\langle X \rangle_R := Sp_R \{ X R_{eq} \}$ verwendet wird

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(I)}(t) &= -i Sp_R \{ \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} W^{(I)}(t_0) \} - i \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) \rangle_R \rho^{(I)}(t) - \\ &\quad - \int_{t_0}^t d\tau \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) \mathcal{S}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\tau) \rangle_R \rho^{(I)}(\tau) . \end{aligned} \quad (3.17)$$

Diese Bewegungsgleichung ist zunächst exakt gültig. Der erste Summand berücksichtigt prinzipiell mögliche Anfangskorrelationen zwischen System und Umgebung. Bezüglich der Struktur dieser Bewegungsgleichung ist zu bemerken, daß eine *nicht-Markoff'sche* Gleichung vorliegt, da im Integralkern die Vergangenheit des reduzierten statistischen Operators auftritt.

Es sei noch bemerkt, daß man auch für zeitabhängige Projektionsoperatoren eine derartige Gleichung ableiten kann. Mit einer solchen Formulierung wird eine Beschreibung der Rückreaktion der Zeitentwicklung des Systems auf die Reservoirfreiheitsgrade ermöglicht ([SBR95], [LM98]).

3.1.3. Hashitsume–Shibata–Takahashi–Gleichung

Anstelle der im letzten Abschnitt abgeleiteten nicht-Markoff'schen Bewegungsgleichung läßt sich auch eine äquivalente *Markoff'sche* Bewegungsgleichung aufstellen. Durch Einsetzen von Gleichung 3.15 in Gleichung 3.13 wurden die irrelevanten Anteile der Bewegungsgleichung eliminiert und man gelangte zu einer geschlossenen Bewegungsgleichung für den reduzierten Dichteoperator. Diese Elimination ist jedoch nicht eindeutig, es gibt eine äquivalente Darstellung der Nakajima-Zwanzig-Gleichung¹², die auf Hashitsume und Mitarbeiter ([HSS77], [SH79]) zurückgeht.¹³

Wir führen den Zeitentwicklungsoperator

$$\tilde{\mathcal{S}}(t, \tau) := T_- \exp \left(i \int_{\tau}^t \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(s) ds \right) \quad (3.18)$$

ein, für welchen gilt

$$W^{(I)}(\tau) = \tilde{\mathcal{S}}(t, \tau) W^{(I)}(t) . \quad (3.19)$$

¹²Äquivalent bedeutet dabei, daß die Bewegungsgleichungen bei gleicher Anfangsbedingung zu jedem Zeitpunkt die gleiche Lösung besitzen.

¹³Die grundlegende Idee der im folgenden zu behandelnden Ableitung geht auf die Darstellung in [SH79] zurück, hier arbeiten wir jedoch von Beginn an in der Wechselwirkungsdarstellung, wodurch die Betrachtungen transparenter werden.

Dabei ist T_- der Zeitordnungsoperator, der die nachstehenden Operatoren in absteigender Zeitreihenfolge ordnet. Setzt man diese Darstellung in Gleichung 3.15 ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} W^{(I)}(t) &= \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} W^{(I)}(t_0) - \\ &- \imath \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{S}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\tau) \mathcal{P} \tilde{\mathcal{S}}(t, \tau) (\mathcal{P} + \mathcal{Q}) W^{(I)}(\tau) . \end{aligned} \quad (3.20)$$

Definiert man weiter

$$\mathcal{D}(t) := \imath \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{S}(t, \tau) \mathcal{Q} \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\tau) \mathcal{P} \tilde{\mathcal{S}}(t, \tau) W^{(I)}(t_0) , \quad (3.21)$$

so kann Gleichung 3.20 geschrieben werden als

$$(1 + \mathcal{D}(t)) \mathcal{Q} W^{(I)}(t) = \mathcal{D}(t) \mathcal{P} W^{(I)}(t) + \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} W^{(I)}(t_0) . \quad (3.22)$$

Durch Multiplikation mit dem inversen Operator $(1 + \mathcal{D})^{-1}$ findet man

$$\mathcal{Q} W^{(I)}(t) = (1 + \mathcal{D})^{-1} \mathcal{D}(t) \mathcal{P} W^{(I)}(t) + (1 + \mathcal{D})^{-1} \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} W^{(I)}(t_0) . \quad (3.23)$$

Wird dieser Ausdruck in Gleichung 3.13 eingesetzt, so erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho^{(I)}(t) &= -\imath \text{Sp}_R \{ \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) (1 + \mathcal{D}(t))^{-1} \mathcal{S}(t, t_0) \mathcal{Q} W^{(I)}(t_0) \} - \\ &- \imath \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) \rangle_R \rho^{(I)}(t) + \imath \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) (1 + \mathcal{D}(t))^{-1} \mathcal{D}(t) \rangle_R \rho^{(I)}(t) . \end{aligned} \quad (3.24)$$

Der wesentliche Unterschied dieser zur Nakajima–Zwanzig–Gleichung äquivalenten Bewegungsgleichung besteht in der zeitlich lokalen Form der Gleichung, es tritt kein nicht–Markoff’scher Beitrag auf (*convolutionless form*). Darüber hinaus bemerkt man, daß der mit den Anfangskorrelationen verbundene Anteil unterschiedliche Gestalt besitzt.

3.1.4. Vernachlässigung von Anfangskorrelationen

Nun wird üblicherweise die Annahme eingeführt, daß zu Beginn der zeitlichen Evolution (Zeitpunkt t_0) der Dichteoperator des Gesamtsystems in den Dichteoperator des relevanten Systems sowie den des Reservoirs faktorisiert ([Blu89], [FS90])

$$W(t_0) = R_{eq} \rho(t_0) \quad (3.25)$$

$$\Rightarrow \mathcal{Q} W^{(I)}(t_0) = 0 . \quad (3.26)$$

Die Vorstellung ist dabei, daß das relevante System und seine Umgebung zur Zeit t_0 miteinander in Kontakt gebracht werden und die Systeme vor diesem Zeitpunkt keiner Wechselwirkung unterliegen. Man kann daher davon ausgehen, daß die beiden Systeme statistisch unabhängig voneinander sind. Durch diese Annahme werden also statistische Korrelationen zwischen den Systemen zu Beginn der zeitlichen Entwicklung vernachlässigt. Die ersten Anteile in den Gleichungen 3.17, 3.24 verschwinden dann. Aufgrund dieser Vorstellung ist es auch offensichtlich, daß sich das relevante System und das Bad zum Zeitpunkt t_0 nicht im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander befinden können, das relevante System wird sich während einer Übergangszeit auf die Temperatur des Bades einstellen.

3.2. Näherungen

Beginnend von der Liouville-von Neumann-Gleichung für den gesamten statistischen Operator W konnten Bewegungsgleichungen für den reduzierten statistischen Operator ρ in zeitlich lokaler (Hashitsume-Shibata-Takahashi) oder nicht-Markoff'scher (Nakajima-Zwanzig) Form abgeleitet werden. Ausgehend von diesen Gleichungen kann man eine Störungstheorie in der System-Umgebungs-Wechselwirkung durchführen (in der Regel bis zur zweiten Ordnung). Man erhält in beiden Fällen zeitlich lokale Gleichungen für ρ . Schließlich sind weitere spezielle Näherungen von Bedeutung. Die System-Reservoir-Wechselwirkung kann häufig in den System- und Umgebungs-Anteil faktorisiert werden (siehe Gleichung 2.28). Ferner kann der dissipative Anteil zur Bewegungsgleichung für schwache Felder als feldunabhängig genähert werden. Formuliert man die Bewegungsgleichungen in einer speziellen Darstellung, so kann man weitere Näherungen diskutieren (Renormierung, Säkularnäherung, Raten-Limes). Eine Übersicht über die am häufigsten verwendeten Näherungen gibt Abbildung 3.1.

3.2.1. Störungstheorie in der System-Umgebungs-Wechselwirkung

Da wir im folgenden Anwendungen der Theorie behandeln, ist es notwendig, Näherungen einzuführen, da die exakte Bewegungsgleichung im konkreten Fall nicht lösbar ist. Zu diesem Zweck betrachtet man nun üblicherweise die zweite Born'sche Näherung, d.h. man führt Störungstheorie zweiter Ordnung in der System-Reservoir-Wechselwirkung durch. Dies bedingt, daß in Gleichung 3.17 der \mathcal{S} -Operator durch den Einheitsoperator ersetzt werden muß. Aus der Nakajima-Zwanzig-Gleichung folgt dann

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^{(I)}(t) = -i \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) \rangle_R \rho^{(I)}(t) - \int_{t_0}^t d\tau \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) Q \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\tau) \rangle_R \rho^{(I)}(\tau). \quad (3.27)$$

Nun soll die Störungstheorie analog für die Hashitsume-Shibata-Takahashi-Gleichung 3.24 durchgeführt werden. Es gilt

$$(1 + \mathcal{D}(t))^{-1} \mathcal{D}(t) \approx i \int_{t_0}^t d\tau Q \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\tau) P + O((\mathcal{L}_{SR}^{(I)})^2). \quad (3.28)$$

Berücksichtigt man dies in Gleichung 3.24, so ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho^{(I)}(t) = -i \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) \rangle_R \rho^{(I)}(t) - \int_{t_0}^t d\tau \langle \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(t) Q \mathcal{L}_{SR}^{(I)}(\tau) \rangle_R \rho^{(I)}(t). \quad (3.29)$$

Das Bemerkenswerte ist nun, daß im Gegensatz zu Gleichung 3.27 in der Gleichung 3.29 der reduzierte statistische Operator nur noch zur Zeit t eingeht, nicht aber mehr seine Vergangenheit. Dieser Sachverhalt soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

3.2.2. Diskussion der Markoff-Näherung

Im letzten Abschnitt hatten wir, ausgehend von zwei äquivalenten Darstellungen für die Bewegungsgleichung des reduzierten statistischen Operators, eine Störungstheorie in der System-

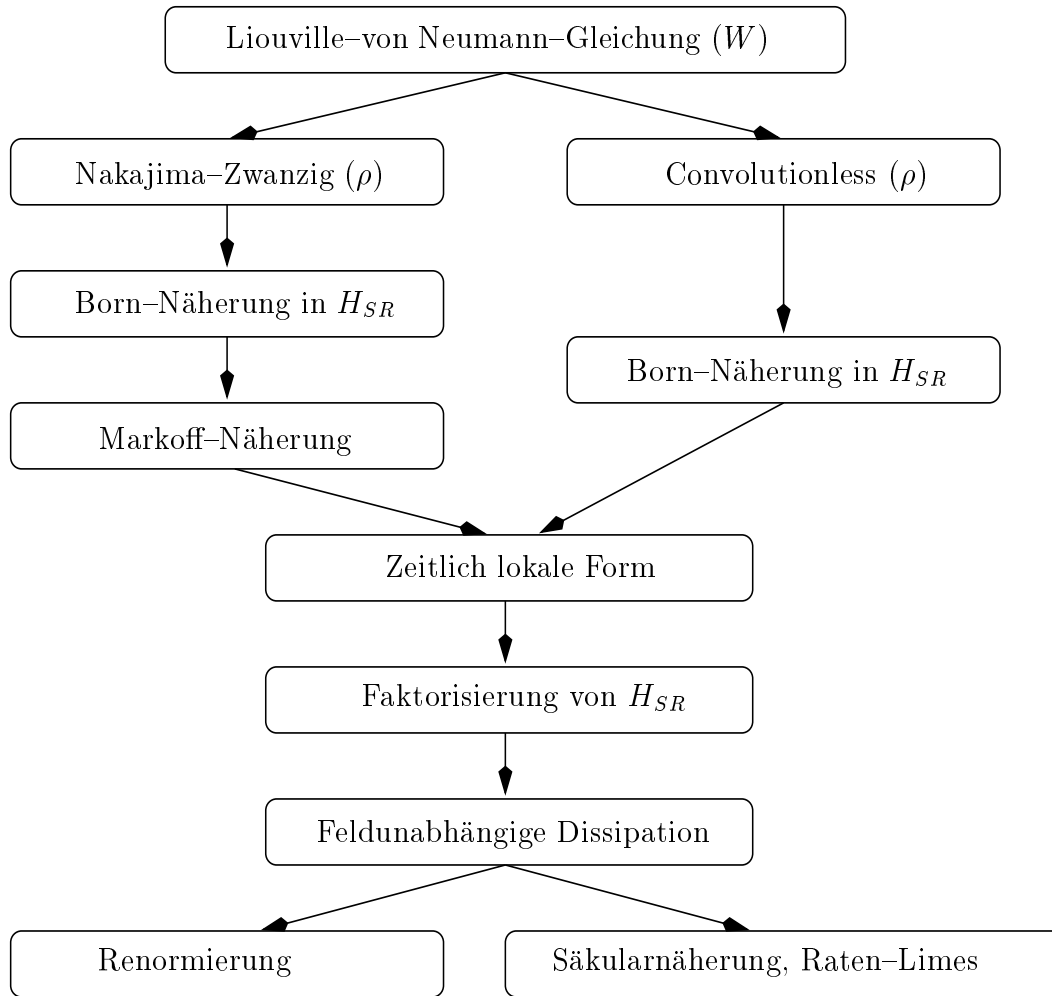


Abbildung 3.1.: Schema möglicher Näherungen für die Quanten-Master-Gleichung, ausgehend von der Liouville-von Neumann-Gleichung.

Umgebungskopplung durchgeführt. Man erhielt einmal die nicht-Markoff'sche Nakajima-Zwanzig-Bewegungsgleichung 3.27 und ferner die Markoff'sche Hashitsume-Shibata-Takahashi-Gleichung 3.29 .

Man hat dabei aber zu beachten, daß die Störungstheorie hinsichtlich der Koeffizienten für zwei Bewegungsgleichungen unterschiedlicher mathematischer Struktur durchgeführt wurde. Bemerkenswert ist, daß nach Durchführung der als *verbesserten Markoff-Näherung* bezeichneten Approximation $\rho^{(I)}(\tau) \approx \rho^{(I)}(t)$ in der Nakajima-Zwanzig-Gleichung das Ergebnis der störungstheoretischen Betrachtung für die Hashitsume-Takashi-Shibata-Gleichung folgt. Eine bessere Einsicht für diesen Sachverhalt erhält man, wenn in der nicht-Markoff'schen Bewegungsgleichung die Dichtematrix im Integral wie folgt entwickelt wird

$$\rho^{(I)}(\tau) \approx \rho^{(I)}(t) + (t - \tau)\dot{\rho}^{(I)}(t) + O((t - \tau)^2) . \quad (3.30)$$

In nullter Näherung erhält man die Markoff'sche Bewegungsgleichung, die höheren Beiträge entsprechen nicht-Markoff'schen Anteilen. Nun führt aber der nächsthöhere Beitrag zu Abweichungen vom Markoff-Fall, die von vierter Ordnung in der System-Umgebungs-Kopplung sind. Dies sieht man, wenn man die Bewegungsgleichung für $\dot{\rho}^{(I)}(\tau)$ einsetzt. Diese Terme wären daher aus Konsistenzgründen bei einer Störungstheorie zweiter Ordnung zu streichen. Andererseits könnte man von vornherein alle Terme von vierter Ordnung Störungstheorie berücksichtigen. In diesem Falle würde man neben dem Nicht-Markoff-Term, der von vierter Ordnung ist, weitere Terme erhalten, die in dieser Ordnung berücksichtigt werden müssen (siehe [RL96]). Nicht-Markoff'sche Effekte werden vor allem dann besonders wichtig sein, wenn die System-Umgebungs-Kopplung groß ist. Es sei noch bemerkt, daß in [GR92] die obige Entwicklung 3.30 verwendet worden ist, um eine Quanten-Master-Gleichung abzuleiten, die über die übliche Markoff-Näherung hinausgeht.

Interessant an dieser Stelle ist, daß ein wesentlicher Zusammenhang zwischen Markoff-Näherung und Störungstheorie besteht. Dies ist auch der Grund, warum in der Literatur widersprüchliche Aussagen in Bezug auf die Anwendbarkeit der Markoff-Näherung bestehen (siehe [SW84], [Sek91b], [Sek91a], [GR92], [SSO92]). Dieser Aspekt soll an dieser Stelle nicht weiter verfolgt werden. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, daß in zweiter Ordnung Störungstheorie in der System-Umgebungs-Wechselwirkung die Quanten-Master-Gleichung eine Markoff'sche Form besitzt. Dies ist im Einklang mit den theoretischen Untersuchungen von Seke ([Sek91b], [Sek91a]), sowie von Reiss und Lindner ([RL96]).

Nicht-Markoff'sche Effekte werden besonders wichtig sein, wenn die System-Umgebungs-Kopplung groß ist. Die damit verbundenen Phänomene haben in den letzten Jahren verstärkte Aufmerksamkeit erfahren. Vor allem auf dem Gebiet der Quanten-Optik, wo entweder neue Effekte vorhergesagt wurden, oder wo es notwendig wurde, über die Markoff'sche Approximation hinauszugehen, um Experimente auf einer Femtosekunden-Zeitskala beschreiben zu können, bei denen nicht-Markoff'sches Verhalten beim optischen Dephasing von Molekülen in Lösung auftritt ([VWW88b], [VWW88a], [CFKS86], [BFB⁺90], [BPS⁺91], [NWD91]). Auf der theoretischen Seite haben Villaeys, Vallet, und Lin ([VVL91], [LV91]) nicht-Markoff'sche Effekte für optische Absorptionsprofile studiert. In ähnlicher Weise haben Gangopadhyay und Ray ([GR92]) eine nicht-Markoff'sche Master-Gleichung mit Hilfe einer Entwicklung der Dichtematrix wie in Gleichung 3.30 konstruiert, und die gleichen Resultate wie in [VVL91] erhalten.

Es seien noch einige weitere Arbeiten zitiert, die sich Nicht-Markoff'schen Phänomenen widmen. Aihara studiert die nichtlineare optische Antwort mit Hilfe einer nicht-Markoff'schen Beschreibung ([Aih82]), Suárez et al. zeigen, daß sich offene Quantensysteme während einer Übergangszeit nicht-Markoff'sch verhalten, auf großen Zeitskalen jedoch wie in Markoff-Näherung. ([SSO92]), Brinati et al. führen eine nicht-Markoff'sche Analyse der Kohärenz in einem getriebenen Zwei-Niveau-System durch ([BMP94]), Imamoglu entwickelt einen stochastischen Wellenfunktions-Zugang zu nicht-Markoff'schen Systemen ([Ima94]), Fischer studiert die nicht-

Markoff'sche Wellenpaket-Relaxation in harmonischen Potentialflächen ([Fis97]), Korolkov et al. untersuchen die selektive Anregung für zweiatomige Moleküle und vergleichen den Markoff'schen mit dem nicht-Markoff'schen Zugang ([KP97]).

3.2.3. Faktorisierung der System-Umgebungs-Wechselwirkung

Aus Gleichung 3.29 erhält man nach Übergang ins Schrödingerbild für die Bewegungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = -i (\mathcal{L}_S(t) + \langle \mathcal{L}_{SR} \rangle_R) \rho(t) - \mathcal{R}(t) \rho(t) , \quad (3.31)$$

wobei mit Hilfe der Abkürzung $\Delta \mathcal{L}_{SR} := \mathcal{L}_{SR} - \langle \mathcal{L}_{SR} \rangle_R$ der zeitlich lokale *Dissipations-Superoperator* \mathcal{R} wie folgt eingeführt wird

$$\mathcal{R}(t) := \int_{t_0}^t d\tau \langle \Delta \mathcal{L}_{SR} \mathcal{U}_0(t, \tau) \Delta \mathcal{L}_{SR} \rangle_R . \quad (3.32)$$

Die in Gleichung 3.31 enthaltene gemittelte Wechselwirkung $\langle \mathcal{L}_{SR} \rangle_R$ kann i.a. in der Definition des System-Hamilton-Operators berücksichtigt werden. Dieser Anteil wird daher im weiteren nicht mehr mitgeführt.¹⁴ Die System-Reservoir-Wechselwirkung wurde im letzten Kapitel, Gleichung 2.28, in System- und Umgebungsanteil faktorisiert

$$H_{SR} = \sum_n K_n(Q) \Phi_n(\mathbf{Z}) |n\rangle \langle n| . \quad (3.33)$$

Zur weiteren Auswertung des dissipativen Anteils der Bewegungsgleichung zerlegen wir den Superoperator \mathcal{U}_0 in den System- und den Reservoiranteil

$$\mathcal{U}_0(t, t_0) \equiv \mathcal{U}_S(t, t_0) \mathcal{U}_R(t, t_0) , \quad (3.34)$$

$$\mathcal{U}_S(t, t_0) = T_+ \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau \mathcal{L}_S(\tau) \right) , \quad (3.35)$$

$$\mathcal{U}_R(t, t_0) = \exp(-i \mathcal{L}_R(t - t_0)/\hbar) . \quad (3.36)$$

Die Reservoir-Beiträge in der Bewegungsgleichung werden durch die zeitliche Autokorrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade ausgedrückt (diese wird im nächsten Kapitel genauer diskutiert werden)

$$C_{mn}(t) := \langle \Phi_m \mathcal{U}_R(t) \Phi_n \rangle_R . \quad (3.37)$$

Durch die obige Faktorisierung sind alle Umgebungsanteile in den Korrelationen C_{mn} berücksichtigt, die verbleibenden Größen sind nur noch Größen des relevanten Systems Σ_S , *der Index S wird daher im folgenden fortgelassen werden*, so daß wir folgende Bewegungsgleichung erhalten

$$\dot{\rho}(t) = -i \mathcal{L}(t) \rho(t) - \mathcal{R}(t) \rho(t) . \quad (3.38)$$

¹⁴Man kann zeigen, daß bei bilinearer System-Umgebungswechselwirkung und einem Bad unabhängiger harmonischer Oszillatoren im thermischen Gleichgewicht die gemittelte Wechselwirkung identisch verschwindet.

Dabei ist der Dissipations–Superoperator gegeben durch

$$\mathcal{R}(t) \bullet = \sum_m [K_m, \Lambda_m(t) \bullet] - [K_m, \bullet \Lambda_m^+(t)] , \quad (3.39)$$

$$\Lambda_m(t) := \sum_n \int_{t_0}^t dt' C_{mn}(t-t') \mathcal{U}(t, t') K_n \quad (3.40)$$

$$= \sum_n \int_0^{t-t_0} d\tau C_{mn}(\tau) \mathcal{U}(t, t-\tau) K_n . \quad (3.41)$$

Der so eingeführte Dissipations–Superoperator \mathcal{R} ist linear und anti–hermitesch.¹⁵ Man bemerkt unmittelbar, daß die Bewegungsgleichung wahrscheinlichkeitserhaltend ist, da $Sp\{\dot{\rho}\} = 0$ gilt. Die Dynamik erhält jedoch die positive Semi–Definitheit des Dichteoperators, $\rho \geq 0$, im allgemeinen nicht ([SSO92], [Sek91b], [Sek91a]). Im Rahmen der mathematischen Halbgruppentheorie ([Dav76]) läßt sich aber eine Bewegungsgleichung ableiten, die die Positivität des statistischen Operators zu jedem Zeitpunkt gewährleistet. Der Dissipations–Superoperator ist dabei gegeben durch

$$\mathcal{R}_{Lindblad} \bullet = \sum_j \left([V_j^+, V_j \bullet] - [V_j, \bullet V_j^+] \right) . \quad (3.42)$$

Dabei sind V_j die *Lindblad’schen Dissipationsoperatoren*, die die Ankopplung an die Umgebung durch den j -ten Kanal beschreiben. Problematisch bei diesem Zugang zur Beschreibung von Dissipation ist aber, daß die Operatoren V_m nur formal konstruiert worden und i.a. unbekannt sind. Außerdem sichern sie im allgemeinen nicht das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen System und Bad. Eine interessante Fragestellung ist daher, unter welchen Voraussetzungen aus dem bisherigen Projektions–Operator–Zugang die Lindblad’sche Form der Quanten–Master–Gleichung folgt. Eine Untersuchung des Spin–Boson–Modells unter diesem Aspekt findet sich in [vK92]. In dieser Arbeit wird der Lindblad–Formalismus nicht weiter verwendet werden.

Betrachtet man nun die Gestalt der Λ –Operatoren, so bemerkt man, daß diese eine Zeitabhängigkeit tragen, die einmal durch die endliche Integrationsgrenze $t - t_0$ bedingt ist, andererseits aber auch durch die äußeren Felder, die durch den Zeitentwicklungsoperator \mathcal{U} im Dissipations–Superoperator einen Einfluß ausüben. Üblicherweise wird diese Feldabhängigkeit vernachlässigt, und man berücksichtigt nur den stationären Anteil des Hamilton–Operators. Da mit Hinblick auf die mögliche Kontrolle von Dissipation die Feldabhängigkeit des Dissipations–Superoperators von grundlegender Bedeutung ist, wird der über die Λ –Operatoren ausgeübte Feldeinfluß im nächsten Kapitel detailliert diskutiert. Um nun Zeit– und Feldabhängigkeit deutlich zu kennzeichnen, führen wir folgende Notation ein

$$\Lambda_m(t - t_0) \equiv \Lambda_m[E(\tau)](t - t_0) . \quad (3.43)$$

¹⁵Dies bedeutet, daß für beliebige Operatoren X, Y die Relationen $R(X + Y) = RX + RY$ und $(RX)^+ = -RX$ gelten.

Dabei kennzeichnet das Funktionsargument die Zeitabhängigkeit, die durch die Endlichkeit der Reservoir–Korrelationszeit bedingt ist, diese Zeitabhängigkeit tritt auch im feldfreien Fall auf

$$\Lambda_m[E=0](t) = \sum_n \int_0^{t-t_0} d\tau C_{mn}(\tau) \mathcal{U}_M(\tau) K_n . \quad (3.44)$$

$$\mathcal{U}_M(t) = \exp -i\mathcal{L}_M t/\hbar . \quad (3.45)$$

Die eckigen Klammern deuten an, daß die Λ -Operatoren ein Funktional der wirkenden Felder sind. Die äußeren Felder üben daher einen indirekten Einfluß im dissipativen Anteil der Bewegungsgleichung aus, wohingegen sie im reversiblen Anteil zeitlich lokal wirken. Dies ist ein grundlegender Unterschied, der insbesondere mit Hinblick auf eine allgemeine Kontrolltheorie, die auch für die kondensierte Phase gelten soll, von Bedeutung ist (siehe Diskussion in Kapitel 1).

3.3. Dichtematrixgleichungen

3.3.1. Zustandsdarstellung

Betrachten wir dann weiter die Matrixdarstellung der Operatorgleichung 3.38 in der Basis der molekularen stationären Eigenzustände des Hamiltonians H_M , so erhält man folgende Form (die direkte Abhängigkeit des System–Hamilton–Operators vom externen Feld wurde explizit gekennzeichnet)

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{\mu\nu}(t) = & -i \sum_{\kappa} \left(H_{\mu\kappa}(E(t)) \rho_{\kappa\nu}(t) - \rho_{\mu\kappa}(t) H_{\kappa\nu}(E(t)) \right) - \\ & - \sum_{\kappa\lambda} \left(K_{\mu\kappa} \Lambda_{\kappa\lambda}[E(\tau)](t) \rho_{\lambda\nu}(t) - \Lambda_{\mu\kappa}[E(\tau)](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) K_{\lambda\nu} - \right. \\ & \left. - K_{\mu\kappa} \rho_{\kappa\lambda}(t) \Lambda_{\lambda\nu}^+[E(\tau)](t) + \rho_{\mu\kappa}(t) \Lambda_{\kappa\lambda}^+[E(\tau)](t) K_{\lambda\nu} \right) \end{aligned} \quad (3.46)$$

Führt man nun *Dämpfungsmatrizen* wie folgt ein:

$$\Gamma_{\mu\kappa,\lambda\nu}^+[E(\tau)](t) := K_{\mu\kappa} \Lambda_{\lambda\nu}[E(\tau)](t) \quad (3.47)$$

$$\Gamma_{\mu\kappa,\lambda\nu}^-[E(\tau)](t) := K_{\mu\kappa} \Lambda_{\lambda\nu}^+[E(\tau)](t) , \quad (3.48)$$

so erhält man mit Hilfe der *Tetraden–Darstellung* [Nak58] für Superoperatoren ¹⁶ für den dissipativen Anteil weiter

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa\lambda} \mathcal{R}_{\mu\nu,\kappa\lambda}[E(\tau)](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) \equiv & \sum_{\kappa\lambda} \left(\Gamma_{\mu\kappa,\kappa\lambda}^+[E(\tau)](t) \rho_{\lambda\nu}(t) - \Gamma_{\lambda\nu,\mu\kappa}^+[E(\tau)](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) - \right. \\ & \left. - \Gamma_{\mu\kappa,\lambda\nu}^-[E(\tau)](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) + \Gamma_{\lambda\nu,\kappa\lambda}^-[E(\tau)](t) \rho_{\mu\kappa}(t) \right) . \end{aligned} \quad (3.49)$$

Man bemerkt unmittelbar folgende Eigenschaft der Dämpfungsmatrizen

$$(\Gamma_{\mu\nu,\kappa\lambda}^-)^* = \Gamma_{\nu\mu,\lambda\kappa}^+ . \quad (3.50)$$

¹⁶Ein Superoperator repräsentiert mathematisch eine Abbildung zwischen Operatoren des Liouville–Raumes. Da ein Operator durch doppelt indizierte Matricelemente dargestellt wird, muß die lineare Zuordnung von Operatoren durch vierfache Indizierung eines Superoperators (*Tetraden*) dargestellt werden.

Der feldabhängige Redfield-Tensor ist dann gegeben durch

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\nu,\kappa\lambda}[E(\tau)](t) = & -\Gamma_{\lambda\nu,\mu\kappa}^+[E(\tau)](t) - \Gamma_{\mu\kappa,\lambda\nu}^-[E(\tau)](t) + \\ & + \delta_{\lambda\nu} \sum_{\bar{\lambda}} \Gamma_{\mu\bar{\lambda},\bar{\lambda}\kappa}^+[E(\tau)](t) + \delta_{\kappa\mu} \sum_{\bar{\lambda}} \Gamma_{\bar{\lambda}\nu,\lambda\bar{\lambda}}^-[E(\tau)](t) . \end{aligned} \quad (3.51)$$

Diese Darstellung in der stationären Basis ist Ausgangspunkt für weitere Näherungen. Es sei noch einmal explizit darauf hingewiesen, daß die Feldabhängigkeit im nichtdissipativen Anteil eine direkte Abhängigkeit ist, während sie im dissipativen Beitrag auf komplizierte funktionale Weise wirkt. Die Feldabhängigkeit des Redfield-Tensors wird in Kapitel 4 eingehend diskutiert werden.

3.3.2. Floquet-Darstellung

In Abschnitt 2.4 hatten wir die Grundlagen der Floquet-Theorie behandelt. Das Adiabatenprinzip der Floquet-Theorie sicherte die Existenz von instantanen Floquet-Zuständen auch im Falle zeitabhängiger Amplituden. Die Bewegungsgleichung für die instantanen Floquet-Zustände $|u_\alpha^{F(t)}(t)\rangle$ lautet nun

$$|u_\alpha^{F(t)}(t)\rangle^\bullet = -\frac{i}{\hbar} (H(E(t)) - \epsilon_\alpha^{F(t)}) |u_\alpha^{F(t)}(t)\rangle + \partial_{t,ex} |u_\alpha^{F(t)}(t)\rangle , \quad (3.52)$$

$$\partial_{t,ex} \equiv \dot{F}(t) \frac{\partial}{\partial F(t)} . \quad (3.53)$$

Die Floquetdarstellung der Dichtematrix ist definiert durch

$$\rho_{\alpha\beta}(t) = \langle u_\alpha^{F(t)}(t) | \rho(t) | u_\beta^{F(t)}(t) \rangle . \quad (3.54)$$

Führt man die nichtadiabatischen Kopplungskoeffizienten ein durch

$$M_{\alpha\beta}^{F(t)} := \langle u_\alpha^{F(t)}(t) | \partial_{t,ex} | u_\beta^{F(t)}(t) \rangle , \quad (3.55)$$

sowie die Quasienergie-Differenzen

$$\epsilon_{\alpha\beta}^{F(t)} := \epsilon_\alpha^{F(t)} - \epsilon_\beta^{F(t)} , \quad (3.56)$$

so ergibt sich für die Bewegungsgleichung der Dichtematrix in Floquet-Darstellung

$$\dot{\rho}_{\alpha\beta}(t) = -\frac{i}{\hbar} \epsilon_{\alpha\beta}^{F(t)} \rho_{\alpha\beta}(t) + \sum_{\kappa} \left(M_{\alpha\kappa}^{F(t)} \rho_{\kappa\beta}(t) + (M_{\beta\kappa}^{F(t)})^* \rho_{\alpha\kappa}(t) \right) + \dot{\rho}_{\alpha\beta}^{Diss}(t) . \quad (3.57)$$

Der dissipative Beitrag ist dabei gegeben durch

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{\alpha\beta}^{Diss}(t) = & - \sum_{\kappa\lambda} \left(K_{\alpha\kappa}^{F(t)} \Lambda_{\kappa\lambda}[E(\tau)](t) \rho_{\lambda\beta}(t) - \Lambda_{\alpha\kappa}[E(\tau)](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) K_{\lambda\beta}^{F(t)} - \right. \\ & \left. - K_{\alpha\kappa}^{F(t)} \rho_{\kappa\lambda}(t) \Lambda_{\lambda\beta}^+[E(\tau)](t) + \rho_{\alpha\kappa}(t) \Lambda_{\kappa\lambda}^+[E(\tau)](t) K_{\lambda\beta}^{F(t)} \right) . \end{aligned} \quad (3.58)$$

Die Tatsache, daß hier *alle* Operatoren zeitabhängig sind, liegt darin begründet, daß die Floquet-Basis eine zeitabhängige Basis ist. Dabei sind die auftretenden Koeffizientenmatrizen feldabhängig. Man bemerkt insbesondere, daß im Fall von cw-Feldern die Dichtematrixelemente

nur zeitabhängig über die dissipativen Kanäle werden.

Die Frage, welche Darstellung für numerische Untersuchungen geeigneter ist, die Zustandsdarstellung oder die Darstellung in instantanen Floquet-Zuständen, muß für jedes konkrete System beantwortet werden. Wir werden auf diese Frage an späterer Stelle noch einmal zurückkommen.

3.4. Der feldfreie Redfield-Tensor

In diesem Abschnitt soll die Situation betrachtet werden, daß der Redfield-Tensor als feldunabhängig angenommen wird. Damit wird der Übergang zur Standardtheorie vollzogen. Die Betrachtung gilt natürlich auch für den Fall, daß kein Feld wirkt. Wir finden dann aus Gleichung 3.44 für die Matrixdarstellung von Λ

$$\Lambda_{\mu\nu}[E=0](t) = K_{\mu\nu} \gamma(\omega_{\mu\nu}, t - t_0) , \quad (3.59)$$

mit der Definition

$$\gamma(\omega, t) := \int_0^t d\tau e^{-i\omega\tau} C(\tau) . \quad (3.60)$$

Für die Dämpfungsmatrizen folgt

$$\Gamma_{\mu\nu, \kappa\lambda}^+(\omega_{\kappa\lambda}, t) = K_{\mu\nu} K_{\kappa\lambda} \gamma(\omega_{\kappa\lambda}, t) , \quad (3.61)$$

$$\Gamma_{\mu\nu, \kappa\lambda}^-(\omega_{\lambda\kappa}, t) = K_{\mu\nu} K_{\kappa\lambda} \gamma^*(\omega_{\lambda\kappa}, t) . \quad (3.62)$$

Führen wir den Grenzübergang $t - t_0 \rightarrow \infty$ durch und definieren

$$\gamma(\omega) := \lim_{t \rightarrow \infty} \gamma(\omega, t) , \quad (3.63)$$

so kann man den Redfield-Tensor, der nun sowohl feld- als auch zeitunabhängig ist, in der Standardform schreiben ([Blu89], [JFF92])

$$\mathcal{R}_{\mu\nu, \kappa\lambda} = -\Gamma_{\lambda\nu, \mu\kappa}^+(\omega_{\mu\kappa}) - \Gamma_{\kappa\mu, \nu\lambda}^-(\omega_{\lambda\nu}) + \delta_{\lambda\nu} \sum_{\lambda'} \Gamma_{\mu\lambda', \lambda'\kappa}^+(\omega_{\lambda'\kappa}) + \delta_{\kappa\mu} \sum_{\lambda'} \Gamma_{\lambda'\nu, \lambda\lambda'}^-(\omega_{\lambda'\lambda}) . \quad (3.64)$$

Der Redfield-Tensor ist i.a. eine komplexe Größe. Im Rahmen der sogenannten *Renormierung* werden nur noch die Realanteile berücksichtigt. Hierauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

3.4.1. Renormierung

Verwendet man die Symmetrie-Relation 3.50 und berücksichtigt nur Realanteile der Dämpfungsmatrix

$$\Gamma_{\mu\nu, \kappa\lambda} \equiv \text{Re} \Gamma_{\mu\nu, \kappa\lambda}^+ , \quad (3.65)$$

so folgt weiter

$$\begin{aligned}
\sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu,\kappa\lambda} \rho_{\kappa\lambda} &= \sum_{\kappa\lambda} \left(\Gamma_{\mu\kappa,\kappa\lambda} \rho_{\lambda\nu}(t) - \Gamma_{\lambda\nu,\mu\kappa} \rho_{\kappa\lambda}(t) - \Gamma_{\kappa\mu,\nu\lambda} \rho_{\kappa\lambda}(t) + \Gamma_{\nu\lambda,\lambda\kappa} \rho_{\mu\kappa}(t) \right) \\
&= \sum_{\kappa} \left(\sum_{\lambda} \Gamma_{\mu\lambda,\lambda\kappa} \right) \rho_{\kappa\nu}(t) - \sum_{\kappa\lambda} \left(\Gamma_{\lambda\nu,\mu\kappa} + \Gamma_{\kappa\mu,\nu\lambda} \right) \rho_{\kappa\lambda}(t) + \\
&\quad + \sum_{\kappa} \left(\sum_{\lambda} \Gamma_{\nu\lambda,\lambda\kappa} \right) \rho_{\mu\kappa}(t) .
\end{aligned} \tag{3.66}$$

Die Frage ist aber, warum nur der Realanteil der Dämpfungsmatrizen relevant sein sollte. Bei einer Betrachtung mit feldunabhängigem Redfield-Tensor wird üblicherweise argumentiert (siehe z.B. [Kü95], [Mal95]), daß die Imaginäranteile nur zu einer Verschiebung der Energien führen und daher keine wesentliche physikalische Information beinhalten. Diese Imaginäranteile werden daher weggelassen. Eine derartige Näherung ist jedoch fragwürdig. Streng genommen kann sie nur bewiesen werden, wenn der Redfield-Tensor zeitunabhängig ist, und wenn die Säkularnäherung durchgeführt wurde (siehe Abschnitt 3.5).

Der Redfieldtensor ist dann bei Berücksichtigung des Renormierungsargumentes gegeben durch

$$\mathcal{R}_{\mu\nu,\kappa\lambda} = -\Gamma_{\lambda\nu,\mu\kappa} - \Gamma_{\kappa\mu,\nu\lambda} + \delta_{\lambda\nu} \sum_{\lambda'} \Gamma_{\mu\lambda',\lambda'\kappa} + \delta_{\kappa\mu} \sum_{\lambda'} \Gamma_{\nu\lambda',\lambda'\lambda} . \tag{3.67}$$

Da in Bezug auf konkrete Anwendungen diese Gestalt des Redfield-Tensors die mit Abstand am häufigsten verwendete Form ist, werden wir uns im Folgenden bei obiger Form immer auf den *Standard-Redfield-Tensor* beziehen.

Man beachte, daß in dieser Darstellung alle Elemente von Γ zu bestimmen sind, was den numerischen Aufwand groß macht. Wir werden sehen, daß in der Säkularnäherung wenige Elemente der Dämpfungsmatrix ausreichen, um die Dichtematrix zu propagieren.

3.4.2. Säkularnäherung

In Säkularnäherung entkoppeln die aufgrund der System-Umgebungs-Wechselwirkung miteinander vermischten Diagonal- und Off-Diagonal-Elemente der Dichtematrix ([Blu89])

$$\sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu,\kappa\lambda} \rho_{\kappa\lambda}(t) \approx (1 - \delta_{\mu\nu}) R_{\mu\nu,\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) + \delta_{\mu\nu} \sum_{\kappa} R_{\mu\mu,\kappa\kappa} \rho_{\kappa\kappa}(t) . \tag{3.68}$$

Wir wollen dann die entsprechenden Bewegungsgleichungen mit und ohne Renormierungsannahme aufstellen. *Ohne Renormierung* erhält man folgende Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\rho}_{\mu\nu}^{(diss)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\mu}} + \frac{1}{\tau_{\nu}} \right) \rho_{\mu\nu}(t) + i \operatorname{Im} (\mathcal{R}_{\mu\nu,\mu\nu}) \rho_{\mu\nu}(t) , \tag{3.69}$$

$$\dot{\rho}_{\mu\mu}^{(diss)} = \sum_{\kappa \neq \mu} W_{\kappa \rightarrow \mu} \rho_{\kappa\kappa}(t) - \frac{1}{\tau_{\mu}} \rho_{\mu\mu}(t) \quad (\mu = \nu) . \tag{3.70}$$

Dabei ist $W_{\kappa \rightarrow \mu}$ die *Energierelaxationsrate* und τ_μ die *Lebensdauer* für den Zustand $|\mu\rangle$ (siehe z.B. [KMS94], [JF95], [KMM96])¹⁷

$$W_{\kappa \rightarrow \mu} := 2\Gamma_{\kappa\mu, \mu\kappa} \quad (3.71)$$

$$\frac{1}{\tau_\mu} := \sum_{\lambda' \neq \mu} W_{\mu \rightarrow \lambda'} \quad (3.72)$$

Die *Dephasingrate* ist gegeben durch

$$\tau_{\mu\nu}^{-1} \equiv \frac{1}{2} (\tau_\mu^{-1} + \tau_\nu^{-1}) . \quad (3.73)$$

Die Tatsache, daß Dephasing- und Relaxationsrate voneinander in dieser Form abhängen, ist durch die bilineare System-Umgebungs-Kopplung bedingt (siehe Anhang E, dort werden auch quadratische Anteile der Kopplung betrachtet). *Mit Renormierung* gewinnt man folgende Bewegungsgleichungen für die Diagonal- und Off-Diagonal-Elemente der Dichtematrix

$$\dot{\rho}_{\mu\nu}^{(diss)} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_\mu} + \frac{1}{\tau_\nu} \right) \rho_{\mu\nu}(t) , \quad (3.74)$$

$$\dot{\rho}_{\mu\mu}^{(diss)} = \sum_{\kappa \neq \mu} W_{\kappa \rightarrow \mu} \rho_{\kappa\kappa}(t) - \frac{1}{\tau_\mu} \rho_{\mu\mu}(t) . \quad (3.75)$$

Man bemerkt daher, daß im Rahmen des Renormierungsargumentes zu erklären wäre, warum der Imaginäranteil von $\mathcal{R}_{\mu\nu, \mu\nu}$ nicht berücksichtigt werden muß. Dies kann jedoch hier wie folgt begründet werden: Die freie Zeitabhängigkeit der Dichtematrix ist proportional zu $-i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}$, der Imaginäranteil kann daher direkt in der Definition der Übergangsfrequenzen respektive Systemenergien berücksichtigt werden.

Die erforderlichen Bewegungsgleichungen zur Untersuchung der dissipativen Dynamik molekularer Systeme sind in den diskutierten Näherungen abgeleitet worden. Der im Vergleich zu den bisherigen Darstellungen in der Literatur wesentliche neue Aspekt war die Feldabhängigkeit des Dissipations-Superoperators für Laserpulse. Dies wird im nächsten Kapitel eingehend studiert werden.

¹⁷Man beachte, daß hier offen ist, ob die so eingeführten Lebensdauern positiv semi-definit sind und damit als solche überhaupt interpretierbar sind !

3.5. Analyse der Bewegungsgleichung

Bewegungsgleichung in Zustandsdarstellung

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die für die Theorie relevanten Zustände bestimmt worden sind, kann die Bewegungsgleichung in dieser Basis dargestellt, und die verschiedenen Beiträge können analysiert werden. Schreibt man die Bewegungsgleichung 3.46 weiter aus, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) = & -i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) - i \sum_{\kappa} \left(\Omega_{\mu\kappa}(E(t)) \rho_{\kappa\nu}(t) - \Omega_{\kappa\nu}(E(t)) \rho_{\mu\kappa}(t) \right) - \\ & - \sum_{\kappa, \lambda} R_{\mu\nu, \kappa\lambda}[E](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) . \end{aligned} \quad (3.76)$$

Die Bewegungsgleichung enthält drei Beiträge, die ersten beiden Anteile sind dissipationsfrei, der dritte ist einzig und allein durch die Ankopplung an die Umgebung bedingt. Die verschiedenen Beiträge sollen nun analysiert werden.

Der nichtdissipative Anteil der Bewegungsgleichung

Brauchen nichtadiabatische Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ nicht berücksichtigt zu werden, so wird der nichtdissipative, nicht-stationäre Anteil allein durch die Molekül-Feld-Wechselwirkung bestimmt, dieser ist in der *Condon-Näherung* gegeben durch

$$\hbar\Omega_{\mu\nu}(E(t)) = - \left(\delta_{m,a} \delta_{n,b} d_{ab} \langle aM|bN \rangle + (a \leftrightarrow b) \right) E(t) . \quad (3.77)$$

d_{ab} sind die elektronischen Dipolmatrixelemente und $\langle aM|bN \rangle$ sind die Franck-Condon-Faktoren, deren analytische Bestimmung Standard ist (siehe z.B. [KMS94]).

Der dissipative Anteil der Bewegungsgleichung

Im folgenden soll die Herleitung expliziter Ausdrücke für die Beiträge der System-Umgebungs-kopplung zur Bewegungsgleichung für den Fall harmonischer Potentialflächen dargestellt werden. Der Fall des zeit- und feldunabhängigen, renormierten Redfield-Tensors ist dabei gut bekannt ([Blu89], [JFF92]). Da in dieser Arbeit jedoch ein verallgemeinerter Redfield-Tensor diskutiert wird, werden wir darlegen, wie sich die dissipativen Beiträge zur Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix verändern. Dabei lassen sich die in Tabelle 3.5 dargestellten Fälle unterscheiden, deren Zusammenhänge im nächsten Kapitel diskutiert werden.

Der Redfield-Tensor im Standardfall ist dabei der gut bekannte und in Anwendungen mit Abstand am häufigsten verwendete Ausdruck ([JFF92]).

Der Redfield-Tensor soll nun für die verschiedenen Fälle betrachtet und die entsprechenden Beiträge zur Bewegungsgleichung sollen formuliert werden.

| Bezeichnung | \mathcal{R} feldabhängig | \mathcal{R} zeitabhängig | \mathcal{R} reell |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|
| Feldabhängiger Fall (a) | ja | ja | nein |
| Feldabhängiger Fall (b) | | | ja |
| Fluktuationsfall (a) | nein | ja | nein |
| Fluktuationsfall (b) | | | ja |
| Standardfall | nein | nein | ja |

Tabelle 3.1.: Der verallgemeinerte Redfield–Tensor und seine speziellen Formen

Feldabhängiger Fall:

In diesem allgemeinsten Fall lassen sich keine besonderen Vereinfachungen vornehmen, aus Gleichung 3.46 und den Matrixelementen von K , Gleichung 2.32, folgt die allgemeine Darstellung

$$\begin{aligned}
\sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu,\kappa\lambda}[E](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) = & \sum_{k,K} \{ (\sqrt{M+1} \Lambda_{mM+1,kK}[E](t) + \sqrt{M} \Lambda_{mM-1,kK}[E](t)) \rho_{kK,nN}(t) + \\
& + (\sqrt{N+1} \Lambda_{nN+1,kK}^*[E](t) + \sqrt{N} \Lambda_{nN-1,kK}^*[E](t)) \rho_{mM,kK}(t) - \\
& - \Lambda_{mM,kK}[E](t) (\sqrt{N} \rho_{kK,nN-1}(t) + \sqrt{N+1} \rho_{kK,nN+1}(t)) - \\
& - \Lambda_{nN,kK}^*[E](t) (\sqrt{M} \rho_{mM-1,kK}(t) + \sqrt{M+1} \rho_{mM+1,kK}(t)) \} \quad (3.78)
\end{aligned}$$

Im Fall (b) gilt (der hochgestellte Index Re kennzeichnet den Realanteil der Λ -Matrix)

$$\begin{aligned}
\sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu,\kappa\lambda}[E](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) = & \sum_{k,K} \{ (\sqrt{M+1} \Lambda_{mM+1,kK}^{Re}[E](t) + \sqrt{M} \Lambda_{mM-1,kK}^{Re}[E](t)) \rho_{kK,nN}(t) + \\
& + (\sqrt{N+1} \Lambda_{nN+1,kK}^{Re}[E](t) + \sqrt{N} \Lambda_{nN-1,kK}^{Re}[E](t)) \rho_{mM,kK}(t) - \\
& - \Lambda_{mM,kK}^{Re}[E](t) (\sqrt{N} \rho_{kK,nN-1}(t) + \sqrt{N+1} \rho_{kK,nN+1}(t)) - \\
& - \Lambda_{nN,kK}^{Re}[E](t) (\sqrt{M} \rho_{mM-1,kK}(t) + \sqrt{M+1} \rho_{mM+1,kK}(t)) \}. \quad (3.79)
\end{aligned}$$

Die Λ -Matrix muß hier aber in jedem Falle numerisch berechnet werden (siehe Anhang F).

In Säkularnäherung erhält man schließlich

$$\begin{aligned}
\sum_{\kappa\lambda} R_{\mu\nu,\kappa\lambda}[E](t) \rho_{\kappa\lambda}(t) = & (\sqrt{M+1} \Lambda_{\mu+1,\mu}[E](t) + \sqrt{M} \Lambda_{\mu-1,\mu}[E](t) + \\
& + \sqrt{N+1} \Lambda_{\nu+1,\nu}^*[E](t) + \sqrt{N} \Lambda_{\nu-1,\nu}^*[E](t)) \rho_{\mu\nu}(t) - \\
& - \left((\sqrt{N+1} \Lambda_{\mu,\mu+1}[E](t) + \sqrt{M+1} \Lambda_{\nu,\nu+1}^*[E](t)) \rho_{\mu+1,\nu+1}(t) + \right. \\
& \left. + (\sqrt{N} \Lambda_{\mu,\mu-1}[E](t) + \sqrt{M+1} \Lambda_{\nu,\nu-1}^*[E](t)) \rho_{\mu-1,\nu-1}(t) \right). \quad (3.80)
\end{aligned}$$

Man erkennt, daß für Potentialflächen gleicher Krümmung und den Übergang zum Raten–Limes nur die Realteile der Λ -Matrix eine Rolle spielen, man also das gleiche Resultat wie in der Renormierungsnäherung erhält. Man kann daher die allgemeine Aussage machen, daß im Raten–Limes

der Dichtematrixgleichung ein Renormierungsargument nicht erforderlich ist.

Fluktuationsfall:

In diesem Fall ist γ noch zeitabhängig, in der Bewegungsgleichung treten die zeitabhängigen Real- und Imaginäranteile von γ auf

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa\lambda} \mathcal{R}_{\mu\nu\kappa\lambda}(t) \rho_{\kappa\lambda}(t) = & \left\{ (M+1) \gamma(-\omega_m, t) + M \gamma(\omega_m, t) + \right. \\ & \left. + (N+1) \gamma^*(-\omega_n, t) + N \gamma^*(\omega_n, t) \right\} \rho_{\mu\nu}(t) + \mathcal{R}_{\mu\nu}^{1D}(t), \end{aligned} \quad (3.81)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\nu}^{1D}(t) = & \\ & + \left[\gamma(\omega_m, t) \sqrt{(M+1)(M+2)} \rho_{\mu+2,\nu}(t) + \gamma(-\omega_m, t) \sqrt{M(M-1)} \rho_{\mu-2,\nu}(t) \right] \\ & + \left[\gamma^*(\omega_n, t) \sqrt{(N+1)(N+2)} \rho_{\mu,\nu+2}(t) + \gamma^*(-\omega_n, t) \sqrt{N(N-1)} \rho_{\mu,\nu-2}(t) \right] \\ & - \left\{ [\gamma(\omega_m, t) + \gamma^*(\omega_n, t)] \sqrt{(M+1)(N+1)} \rho_{\mu+1,\nu+1}(t) \right. \\ & + [\gamma(\omega_m, t) + \gamma^*(-\omega_n, t)] \sqrt{(M+1)N} \rho_{\mu+1,\nu-1}(t) \\ & + [\gamma(-\omega_m, t) + \gamma^*(\omega_n, t)] \sqrt{M(N+1)} \rho_{\mu-1,\nu+1}(t) \\ & \left. + [\gamma(-\omega_m, t) + \gamma^*(-\omega_n, t)] \sqrt{MN} \rho_{\mu-1,\nu-1}(t) \right\}. \end{aligned} \quad (3.82)$$

In Säkularnäherung bemerkt man

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\nu}^{1D}(t) \approx & - \left\{ [\gamma(\omega_m, t) + \gamma^*(\omega_n, t)] \sqrt{(M+1)(N+1)} \rho_{\mu+1,\nu+1}(t) \right. \\ & \left. + [\gamma(-\omega_m, t) + \gamma^*(-\omega_n, t)] \sqrt{MN} \rho_{\mu-1,\nu-1}(t) \right\}. \end{aligned} \quad (3.83)$$

Man erkennt, daß im Falle von Potentialflächen gleicher Krümmung hier nur noch die Realanteile der Funktionen $\gamma(\omega, t)$ auftreten. Betrachtet man weiter den Raten-Limes, wo nur noch die Diagonalelemente der Dichtematrix auftreten, so sieht man, daß hier die Fälle II (a) und II (b) zusammenfallen, da keine Imaginäranteile von $\gamma(\omega, t)$ mehr auftreten.

Standardfall:

In diesem Fall hat man in den γ -Funktionen $t \rightarrow \infty$ zu bilden sowie nur die Realanteile dieser Funktionen zu berücksichtigen. Damit erhält man für den dissipativen Anteil in der Bewegungsgleichung weiter ([MKS93])

$$\begin{aligned} \sum_{\kappa\lambda} \mathcal{R}_{\mu\nu\kappa\lambda} \rho_{\kappa\lambda}(t) = & \left\{ (M+1) \gamma(-\omega_m) + M \gamma(\omega_m) + (N+1) \gamma(-\omega_n) + N \gamma(\omega_n) \right\} \rho_{\mu\nu}(t) + \\ & + \mathcal{R}_{\mu\nu}^{1D}(t), \end{aligned} \quad (3.84)$$

mit

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_{\mu\nu}^{1D}(t) = & \\
& + \left[\gamma(\omega_m) \sqrt{(M+1)(M+2)} \rho_{\mu+2,\nu}(t) + \gamma(-\omega_m) \sqrt{M(M-1)} \rho_{\mu-2,\nu}(t) \right] \\
& + \left[\gamma(\omega_n) \sqrt{(N+1)(N+2)} \rho_{\mu,\nu+2}(t) + \gamma(-\omega_n) \sqrt{N(N-1)} \rho_{\mu,\nu-2}(t) \right] \\
& - \left\{ [\gamma(\omega_m) + \gamma(\omega_n)] \sqrt{(M+1)(N+1)} \rho_{\mu+1,\nu+1}(t) \right. \\
& + [\gamma(\omega_m) + \gamma(-\omega_n)] \sqrt{(M+1)N} \rho_{\mu+1,\nu-1}(t) \\
& + [\gamma(-\omega_m) + \gamma(\omega_n)] \sqrt{M(N+1)} \rho_{\mu-1,\nu+1}(t) \\
& \left. + [\gamma(-\omega_m) + \gamma(-\omega_n)] \sqrt{MN} \rho_{\mu-1,\nu-1}(t) \right\} . \tag{3.85}
\end{aligned}$$

Im Rahmen der Säkularnäherung erhält man weiter

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_{\mu\nu}^{1D} \approx & - \left\{ [\gamma(\omega_m) + \gamma(\omega_n)] \sqrt{(M+1)(N+1)} \rho_{\mu+1,\nu+1}(t) \right. \\
& \left. + [\gamma(-\omega_m) + \gamma(-\omega_n)] \sqrt{MN} \rho_{\mu-1,\nu-1}(t) \right\} . \tag{3.86}
\end{aligned}$$

3.6. Berechnung von Besetzungswahrscheinlichkeiten

Mit Hinblick auf experimentelle Untersuchungen hat man Observablen zu berechnen, die einen Einblick in die Schwingungsdynamik des betrachteten molekularen Systems ermöglichen. Folgende wichtigen physikalischen Observablen lassen sich bei bekannter Lösung der Bewegungsgleichungen aus den Matrixelementen $\rho_{\mu\nu}$ bestimmen:

- Die Besetzungswahrscheinlichkeit für den Schwingungszustand M der elektronischen Potentialfläche m

$$P_{mM}(t) \equiv \rho_{mM,mM}(t) . \tag{3.87}$$

- Die totale Besetzungswahrscheinlichkeit im elektronischen Zustand m

$$P_m(t) \equiv \sum_M \rho_{mM,mM}(t) . \tag{3.88}$$

- Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwingungskordinate Q im elektronischen Zustand m

$$\begin{aligned}
P_m(Q, t) & \equiv \langle Q | \hat{\rho}_{mm}(t) | Q \rangle \\
& = \sum_{M,N} \langle Q | m M \rangle \langle m N | Q \rangle \rho_{mM,mN}(t) . \tag{3.89}
\end{aligned}$$

- Der Erwartungswert der Schwingungskordinate

$$\langle Q \rangle(t) = \sum_{mM} Q_m^{(0)} \rho_{mM,mM}(t) + 2 \operatorname{Re} \rho_{mM+1,mM}(t) \sqrt{M+1} . \tag{3.90}$$

- Die vom elektronischen Grundzustand zum elektronisch angeregten Zustand transferierte Besetzungswahrscheinlichkeit nach Wirkung des Pump-Pulses (t_p : Zentrum des Pump-Pulses)

$$P_m(t \gg t_p) \equiv \sum_M P_{mM}(t \gg t_p) . \quad (3.91)$$

Die in diesem Kapitel formulierte Theorie ist im Prinzip gut bekannt. Mit Hinblick auf Femtosekunden-Experimente sind die Näherungen, die zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen führen, jedoch von besonderem Interesse. Eine Näherung wurde bisher noch nicht eingehend diskutiert, die der Feldunabhängigkeit des Dissipations-Superoperators (siehe Abschnitt 3.2.3). Im folgenden Kapitel soll die Frage beantwortet werden, welche Relevanz die Feldabhängigkeit des Dissipations-Superoperators besitzt.

4. Der feldabhängige Dissipations–Superoperator

Im letzten Kapitel wurden Bewegungsgleichungen für die reduzierte Dichtematrix aufgestellt. Dabei hatten wir gesehen, daß der Dissipations–Superoperator \mathcal{R} i.a. von den äußeren Feldern abhängt. Diese Erkenntnis ist im Prinzip nicht neu, wie der folgende Überblick über die Literatur zeigen soll (vergleiche auch Kapitel 1).

Ausgangspunkt für alle späteren Ansätze, die Wechselwirkung eines quantenmechanischen Systems mit einer dissipativ wirkenden Umgebung zu beschreiben, waren die 1946 formulierten phänomenologischen Bloch–Gleichungen zur Beschreibung der makroskopischen Kern–Polarisation in NMR–Experimenten ([Blo46]). Die Verallgemeinerung dieser Gleichungen für optische Anregungen wurde 1957 von Feynman, Vernon und Hellwarth vorgenommen ([FVH57]). Im Rahmen der Bloch’schen Gleichungen werden die Kohärenz zerstörenden Prozesse durch eine transversale Relaxationszeit T_2 und eine longitudinale Relaxationszeit T_1 berücksichtigt. Diese sind in dieser Beschreibung phänomenologische Konstanten. Die Frage nach einer Erweiterung der Bloch’schen Gleichungen wurde 1955 von Redfield aufgeworfen, da die Bloch–Gleichungen das experimentell beobachtete Verhalten von Spinsystemen im Sättigungsbereich, d.h. bei hohen Feldern, nicht beschreiben konnten ([Red55]). Daraufhin gab es eine Reihe von Ansätzen, verallgemeinerte Bloch–Gleichungen herzuleiten, u.a. von Bloch selbst ([Blo57]), Tomita ([Tom58]), Hubbard ([Hub61]) sowie von Argyres und Kelley ([AK64]). Dabei wurden jedoch teilweise spezifische Relaxationsmodelle oder vereinfachende Annahmen verwendet (z.B. der Hochtemperaturlimes bei Bloch und Tomita). Analoge Abweichungen wie bei Spinsystemen aus anderen Bereichen der Spektroskopie wurden zunächst nicht beobachtet. Erst 1983, als DeVoe und Brewer erneut experimentelle Hinweise auf das Versagen der Bloch–Gleichungen feststellten, erhielten diese Untersuchungen neue Impulse. Nicht erklärt werden konnte der freie Induktionszerfall, der der Sättigung eines elektronischen Übergangs einer Pr^{3+} –Störstelle in einem LaF_3 –Kristall folgt ([DB83], [YGCM84]). Diese Experimente stimulierten weitere Untersuchungen, Verallgemeinerungen der optischen Bloch–Gleichungen zu erhalten ([Han83], [Yam84], [YE84], [SMDB84], [WE85], [BB85], [YE86], [KN86], [AKN86], [BL90], [BG92]). Die meisten dieser Ansätze sind in den von Geva et al. formulierten Gleichungen enthalten ([GKS95]). Alle diese Arbeiten diskutieren die optische Anregung eines Zwei–Niveau–Systems mit einem cw–Feld. Neuere Untersuchungen, die den Feldeinfluß in den die Dissipation beschreibenden Anteilen berücksichtigen, gehen von den Redfield–Gleichungen aus. Damit konnte eine Reihe neuer Phänomene beschrieben werden, wie z.B. das feldinduzierte unterdrückte Tunneln in einem Doppelmulden–Potential (siehe Kapitel

1), spezielle Dephasing-Phänomene ([KZS⁺94], [KMS95]) oder die externe Feld-Kontrolle des Elektron-Transfers in Donator-Akzeptor-Komplexen ([GPM96]). Darüber hinaus ist es für den Fall der cw-Anregung von Vorteil, die Floquet-Darstellung zu benutzen, da sie die „Diagonalisierung“ des System-Hamilton-Operators unter Einschluß des externen Feldes berücksichtigt. Dieser Ansatz wurde insbesondere von Hänggi und Mitarbeitern verwendet, um den harmonischen Oszillator oder das Doppelmulden-Potential zu studieren ([Oel93], [DGH⁺95], [KDH97]). Im Rahmen der Floquet-Theorie gelingt auch eine anschauliche Deutung des Feldeinflusses auf Dissipation, was in diesem Kapitel demonstriert werden soll.

Erstaunlicherweise hat sich diese gesamte Entwicklung unabhängig zu Untersuchungen zur Pump-Test-Spektroskopie molekularer Systeme in der kondensierten Phase vollzogen, bei denen ultrakurze Laserpulse eine Rolle spielen. Diesem Aspekt soll daher in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Wenn das externe Feld von der strengen Monochromasie abweicht, dann sind Effekte zu erwarten, die von der endlichen Pulslänge $\Delta\tau_p$ abhängen. Da die Korrelationszeit der Reservoir-Freiheitsgrade auf einer Femtosekunden-Zeitskala liegt, ist davon auszugehen, daß die feldabhängigen Einflüsse von dem Verhältnis der Korrelationszeit und der Puls-Länge abhängen werden. Eine Kontrolle dieser Prozesse sollte also durch geeignete Eigenschaften des Laserpulses (Form, Länge, oder Intensität) möglich sein. In diesem Kapitel soll der feldabhängige Einfluß des Dissipations-Superoperators auf der Grundlage analytischer Relationen diskutiert werden. Diese Untersuchungen sollen dem prinzipiellen Verständnis dienen und eine Referenz für die numerischen Untersuchungen des Kapitels 6 liefern.

Zunächst wird im nächsten Abschnitt das Zeitverhalten der Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade diskutiert werden, um dann die feldabhängigen Effekte zu studieren.

4.1. Umgebungskorrelationsfunktion und Spektraldichte

Bei der Ableitung der Bewegungsgleichung für den reduzierten statistischen Operator hatten wir gesehen, daß die Faktorisierung der System-Umgebungs-Wechselwirkung zu einer effektiven Wirkung der Umgebungsfreiheitsgrade führte, die in der Einführung der (komplexen) Umgebungskorrelationsfunktion C zusammengefaßt werden konnte (Gleichung 3.37). Im folgenden soll C für ein Bad unabhängiger harmonischer Oszillatoren im thermodynamischen Gleichgewicht konkretisiert werden. Der Umgebungsanteil der System-Reservoir-Kopplung wurde bereits für kleine Auslenkungen um die Gleichgewichtslagen der Oszillatoren entwickelt (siehe Abschnitt 2.3.2, die Abhängigkeit vom elektronischen Index m wird vernachlässigt)

$$\Phi(\mathbf{Z}) \equiv \sum_{\xi} k_{\xi} Z_{\xi} . \quad (4.1)$$

Der Reservoir-Hamilton-Operator ist für ein Bad unabhängiger harmonischer Oszillatoren gegeben durch

$$H_R = \sum_{\xi} \hbar \omega_{\xi} \left(b_{\xi}^{\dagger} b_{\xi} + \frac{1}{2} \right) . \quad (4.2)$$

Dabei ist ξ der Modenindex, ω_ξ die Frequenz zur Mode ξ , und b_ξ sowie b_ξ^+ sind die Vernichtungs- bzw. Erzeugungsoperatoren. Für die Umgebungskorrelationsfunktion erhält man damit (siehe Anhang A)

$$C(t) = \sum_{\xi} k_{\xi}^2 \left[(1 + n(\omega_{\xi})) e^{-i\omega_{\xi} t} + n(\omega_{\xi}) e^{i\omega_{\xi} t} \right]. \quad (4.3)$$

Dabei ist $n(\omega; T) \equiv n(\omega)$ die *Bose-Einstein-Verteilung*. Führt man nun die für die Umgebungsfreiheitsgrade charakteristische *Spektraldichte* $J(\omega)$ (definiert für positive und negative Frequenzen) ein durch ([Wei93])

$$J(\omega) := \sum_{\xi} k_{\xi}^2 (\delta(\omega - \omega_{\xi}) - \delta(\omega + \omega_{\xi})) , \quad (4.4)$$

so kann folgende Integraldarstellung angegeben werden

$$C(t) = \int_0^{\infty} d\omega J(\omega) [(1 + n(\omega)) e^{-i\omega t} + n(\omega) e^{i\omega t}]. \quad (4.5)$$

J ist die mit Kopplungskonstanten gewichtete Zustandsdichte des Reservoirs und bestimmt die Stärke der Dissipation über ihre Frequenzabhängigkeit.

Wegen der Eigenschaft $n(\omega) = -(1 + n(-\omega))$ der Bose-Einstein-Verteilung ergibt sich mit der Relation $J(\omega) = -J(-\omega)$ weiter

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (1 + n(\omega)) e^{-i\omega t}. \quad (4.6)$$

Der Integrand $\hat{C}(\omega) := 2\pi (1 + n(\omega)) J(\omega)$ stellt also die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion dar. Die Umgebungskorrelationsfunktion besitzt die Eigenschaft

$$C^*(t) = C(-t) \quad (4.7)$$

und ist im allgemeinen komplex

$$C(t) = \int_0^{\infty} d\omega J(\omega) \left(\coth\left(\beta \frac{\hbar\omega}{2}\right) \cos(\omega t) - i \sin(\omega t) \right), \quad (4.8)$$

dabei ist $\beta := 1/(k_B T)$ der Temperatur-Parameter. Der Imaginäranteil ist stets temperaturunabhängig.

Der zeitliche Verlauf der Umgebungskorrelationsfunktion hängt also von dem Modell für die Spektraldichte der Umgebungsmoden ab. Eine experimentelle Bestimmung der Spektraldichte für komplexe Molekularsysteme ist bisher noch nicht möglich. Man ist daher auf Modellannahmen angewiesen, die von dem zu beschreibenden System abhängen ([Wei93]). Es gibt jedoch aktuelle Experimente (Nichtlineare Polarisations-Spektroskopie in der Frequenzdomäne, siehe z.B. [BM97]), die zukünftig möglicherweise einen direkten Zugang zur Spektraldichte ermöglichen ([BS98a]). Photonenecho-Experimente haben gleichfalls die Möglichkeit einer Bestimmung der Umgebungseigenschaften im Rahmen des Brown'schen Oszillator-Modells gezeigt ([BPW96]).

Von Bedeutung für die Quanten–Master–Gleichung sind die halbseitigen Fourier–Transformierten von C , siehe Gleichung 3.60

$$\gamma(\omega) := \int_0^\infty d\tau e^{i\omega\tau} C(\tau) , \quad (4.9)$$

welche man mit Hilfe der Gleichung 4.6 schreiben kann als (siehe Anhang B)

$$\gamma(\omega) = \pi J(\omega) (1 + n(\omega)) + i \operatorname{Im} \gamma(\omega) . \quad (4.10)$$

Die imaginären Anteile werden üblicherweise mit dem Argument vernachlässigt, daß sie nur zu einer Renormierung der Energie führen, nicht aber qualitativ neue physikalische Eigenschaften verursachen (siehe Abschnitt 3.4.1). Wir hatten jedoch bereits gesehen, daß dieses Argument i.a. nicht richtig ist. Man hat sich daher mit der Berechnung der (Hauptwert-) Integrale auseinanderzusetzen.¹

Für die numerischen Untersuchungen ist es notwendig, die Umgebungskorrelationsfunktion zu kennen. Wir wollen nun im Rahmen eines Modells für die Spektraldichte die Umgebungskorrelations ermitteln.

Die Spektraldichte wird von Ohm’scher Form angenommen ([LCD⁺87]), diese wurde auch von anderen Autoren zur Beschreibung der Normalmodendichte in Flüssigkeiten verwendet ([WL92], [WL93])

$$J(\omega) = J_0 \omega e^{-\omega/\omega_c} \quad (\omega > 0) . \quad (4.11)$$

Dabei hat ω_c die Bedeutung einer *cut-off*-Frequenz. Man kann dann folgendes exaktes Ergebnis ableiten ([Chv90])

$$C(t) = W''(t) , \quad (4.12)$$

$$W(0) = 0 ; W'(0) = i \frac{E_r}{\hbar} , \quad (4.13)$$

$$E_r := \hbar \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega} d\omega , \quad (4.14)$$

$$W(t) = -J_0 \log \sqrt{1 + (\omega_c t)^2} \frac{\Gamma(\kappa)^2}{|\Gamma(\kappa + i\omega_M t)|^2} + i J_0 \arctan(\omega_c t) , \quad (4.15)$$

$$\kappa := \frac{\omega_M}{\omega_c} = \frac{k_B T}{\hbar \omega_c} . \quad (4.16)$$

Dabei sind E_r die *Reorganisationsenergie*, ω_M die *Matsubara-Frequenz*, und Γ ist die komplexe Gamma-Funktion. Der Imaginäranteil der Umgebungskorrelationsfunktion läßt sich mit Hilfe der Gleichungen 4.12 und 4.15 temperaturunabhängig darstellen als

$$C_i(t) = J_0 \omega_c^2 \frac{-2\omega_c t}{(1 + (\omega_c t)^2)^2} . \quad (4.17)$$

¹Ist die Einteilung in relevante und Umgebungsfreiheitsgrade so erfolgt, daß eine Behandlung der Umgebungsfreiheitsgrade im klassischen Grenzfall gerechtfertigt ist, so eignet sich eine Berechnung der in $\gamma(\omega)$ auftretenden Korrelationsfunktion mit Hilfe einer Molekular-Dynamik-Simulation, wie z.B. anhand des Systems CH_3Cl in wässriger Lösung in [Fig92] demonstriert wurde.

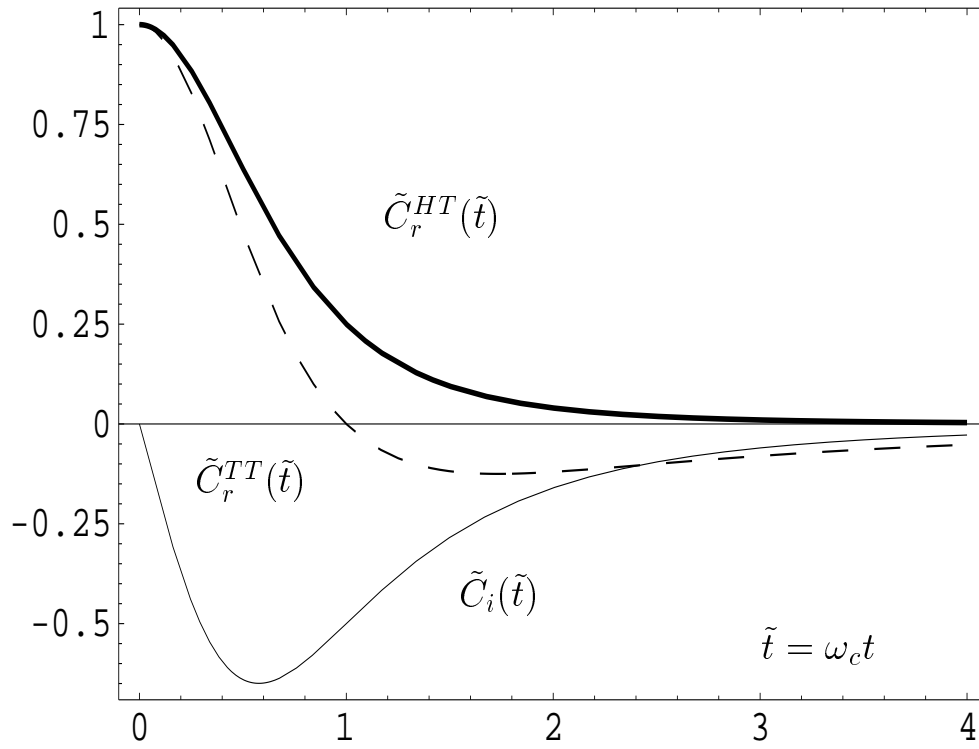


Abbildung 4.1.: Analytische Ausdrücke (normiert) für den Real- und Imaginäranteil der Korrelationsfunktion $\tilde{C}_r^{HT}(\tilde{t}) := -2\tilde{t}/(1 + \tilde{t}^2)^2$, $\tilde{C}_r^{TT}(\tilde{t}) := (1 - \tilde{t}^2)/(1 + \tilde{t}^2)^2$, $\tilde{C}_i(\tilde{t}) := 1/(1 + \tilde{t}^2)^2$ im Hoch-(HT) und Tief-Temperatur-Limes (TT).

Für den Realanteil der Umgebungskorrelationsfunktion lassen sich analytische Ausdrücke nur im Hoch- oder Tieftemperatur-Limes [Kon84] angeben ²

$$C_r^{TT}(t) = J_0 \omega_c^2 \frac{1}{(1 + (\omega_c t)^2)^2} (1 - (\omega_c t)^2) \quad (T \rightarrow 0), \quad (4.18)$$

$$C_r^{HT}(t) = J_0 \omega_c \omega_M \frac{1}{(1 + (\omega_c t)^2)^2} \quad (k_B T \gg \frac{\hbar \omega_c}{2}). \quad (4.19)$$

Das Zeitverhalten der analytischen Ausdrücke ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Als *Korrelationszeit* definieren wir $\tau_c [fs] := 4.1357/\hbar \omega_c [eV]$. Diese Größe bestimmt die Zeitskala, auf der die Korrelationen der Umgebungsfreiheitsgrade zerfallen.

4.2. Eine Deutung des Feldeinflusses auf dissipative Prozesse

In diesem Abschnitt wollen wir für den Feldeinfluß auf die Dissipation eine anschauliche Deutung geben. Dazu betrachten wir die Dichtematrixgleichung in Floquet-Darstellung, Gleichung 3.57. Es soll eine konstante Laseramplitude vorausgesetzt sein (cw-Anregung). Die Λ -Matrix in der Basis instantaner Floquet-Zustände kann wie folgt dargestellt werden. Der Λ -Operator war

²Beweis durch elementare Integration.

gegeben durch

$$\Lambda(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt' C(t-t') U(t, t') K U^+(t, t') . \quad (4.20)$$

Die Floquet-Zustände

$$|\phi_\alpha^{E_0}(t)\rangle = e^{-i\epsilon_\alpha^{E_0}t} |u_\alpha^{E_0}(t)\rangle \quad (4.21)$$

sind zu jedem Zeitpunkt orthonormal

$$\langle \phi_\alpha^{E_0}(t) | \phi_\beta^{E_0}(t) \rangle = \delta_{\alpha\beta} , \quad (4.22)$$

und besitzen die Eigenschaft

$$\langle \phi_\beta^{E_0}(t) | U^+(t_0, t) = \langle \phi_\beta^{E_0}(t_0) | , \quad (4.23)$$

$$U^+(t', t_0) | \phi_\beta^{E_0}(t') \rangle = | \phi_\beta^{E_0}(t_0) \rangle . \quad (4.24)$$

Für die Matrixelemente findet man weiter

$$\Lambda_{\alpha\beta}(t, t_0) = \int_{t_0}^t dt' C(t-t') K_{\alpha\beta}(t') \quad (4.25)$$

$$= \int_{t_0}^t dt' C(t-t') e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_{\alpha\beta}t'} \tilde{K}_{\alpha\beta}(t') \quad (4.26)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_{\alpha\beta}t} \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) e^{\frac{i}{\hbar}\epsilon_{\alpha\beta}\tau} \tilde{K}_{\alpha\beta}(t-\tau) . \quad (4.27)$$

Damit folgt

$$\Lambda_{\alpha\beta}(t-t_0) = e^{-i\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}t/\hbar} \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) e^{i\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}\tau/\hbar} K_{\alpha\beta}(t-\tau) , \quad (4.28)$$

$$K_{\alpha\beta}(t-\tau) = \langle u_\alpha^{E_0}(t-\tau) | K | u_\beta^{E_0}(t-\tau) \rangle . \quad (4.29)$$

Wegen der Periodizität der $|u_\alpha\rangle$ kann man diese in eine Fourier-Reihe entwickeln und findet

$$\Lambda_{\alpha\beta}(t) = e^{-i\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}t/\hbar} \sum_{nm} K_{\alpha,\beta}^{nm} \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) e^{i\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}\tau/\hbar} e^{i(n-m)\omega_p(t-\tau)} . \quad (4.30)$$

Führt man hier eine Mittelung über eine Laserperiode durch, so trägt nur der Term mit $n = m$ bei und man erhält

$$\Lambda_{\alpha\beta}(t) = e^{-i\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}t/\hbar} K_{\alpha,\beta}^{00} \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) e^{i\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}\tau/\hbar} . \quad (4.31)$$

Mit Hilfe der Definition der γ -Funktion, Gleichung 4.9, folgt die Darstellung

$$\Lambda_{\alpha\beta}(t) = e^{-i\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}t/\hbar} K_{\alpha,\beta}^{00} \gamma(\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}/\hbar, t-t_0) . \quad (4.32)$$

Schließlich gilt, wenn man nur die Realanteile von γ berücksichtigt (siehe Gleichung 4.10)

$$\text{Re } \tilde{\Lambda}_{\alpha\beta}(t-t_0 \gg \tau_c) = \cos(\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}t/\hbar) K_{\alpha,\beta}^{00} \pi (1 + n(\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}/\hbar)) J(\epsilon_{\alpha\beta}^{E_0}/\hbar) . \quad (4.33)$$

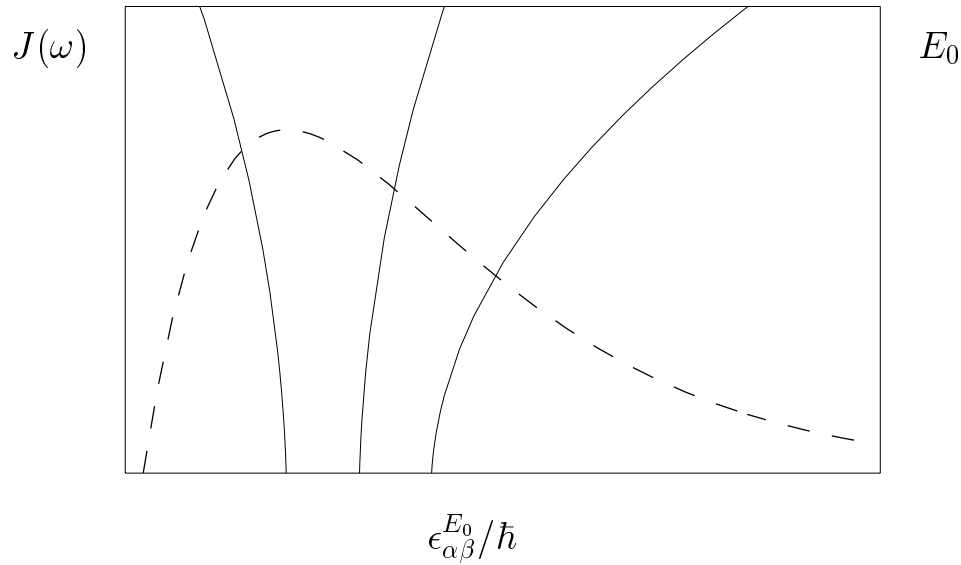


Abbildung 4.2.: Einfluß feldabhängiger Quasi-Energie-Differenzen auf Dissipation. Die Spektraldichte (gestrichelt) wird bei verschiedenen Frequenzen in Abhängigkeit von der Feldamplitude abgefragt (schematische Darstellung).

Als Grundeffekt tritt hier die feldstärkeabhängige Änderung des molekularen Energiespektrums in Erscheinung, was vom AC-Stark-Effekt her gut bekannt ist. Die Reservoir-Spektraldichte $J(\omega)$ charakterisiert die Dissipation, solange das Reservoir in guter Näherung als Ensemble harmonischer Oszillatoren beschrieben werden kann, was hier vorausgesetzt wurde. J ist die mit Kopplungskonstanten gewichtete Zustandsdichte des Reservoirs und bestimmt die Stärke der Dissipation über ihre Frequenzabhängigkeit. Wenn nun die Übergangsfrequenzen des molekularen Spektrums in einem Frequenzbereich liegen, wo J von Null verschieden ist, wird die Dissipation relevant. Ändern sich die Übergangsfrequenzen (hier die Quasienergie-Differenzen) feldabhängig deutlich, wenn die Feldstärke erhöht wird, so kann die Stärke der Dissipation unter Umständen beeinflusst werden und eine externe Feldkontrolle der Dissipation wird möglich.

Betrachtet man nun verschiedene Amplituden, so ergibt sich ein Bild, wie es in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Die Quasienergie-Differenzen werden feldabhängig modifiziert, wodurch die Spektraldichte in anderen Frequenzbereichen abgefragt wird. Man sollte jedoch beachten, daß die Situation insgesamt komplizierter ist, als diese Betrachtung zeigt, denn zum einen läßt sich für beliebige Feldamplituden ein derart einfacher Ausdruck nicht ableiten, zum anderen haben wir nur den Realanteil der Λ -Matrix betrachtet und außerdem eine Mittelung über die schnell veränderlichen Anteile durchgeführt. Hinzu kommt, daß in der Bewegungsgleichung viele unterschiedliche Beiträge gemeinsam wirken und daher ein einfacher Ausdruck nicht angebbbar ist. Dennoch ermöglicht die Betrachtung eine anschauliche Vorstellung vom Feldeinfluß auf die Dissipation.

Die Floquet-Darstellung der Dichtematrix (Gleichung 3.57) erwies sich für die weiteren numerischen Untersuchungen jedoch als ungeeignet, da hier das Quasi-Energie-Spektrum sowie

die instantanen Floquet-Zustände für das EOM analytisch nicht bestimmt werden konnten. Die numerischen Untersuchungen gestalten sich daher einfacher, wenn in der Basis der Elektron-Schwingungs-Zustände gearbeitet wird.

4.3. Feldabhängigkeit des Dissipations-Superoperators

Die im letzten Abschnitt diskutierte Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade übt einen feldabhängigen Einfluß über die in Abschnitt 3.2.3 eingeführten Lambda-Operatoren aus

$$\Lambda[E](t - t_0) = \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) K(t, t - \tau) . \quad (4.34)$$

Im Vergleich zur Standard-Quanten-Master-Gleichung tritt hier eine Abhängigkeit von der Anfangszeit t_0 auf. Da jedoch die Zerfallszeit τ_c der Korrelationsfunktion (Korrelationszeit der Umgebungsfreiheitsgrade) den Zeitbereich festlegt, in dem das Integral berechnet werden muß, kann die $(t - t_0)$ -Abhängigkeit durch ∞ ersetzt werden, wenn $t - t_0 \gg \tau_c$ gilt.

Dennoch bleibt $\Lambda(t)$ zeitabhängig, was durch die Abhängigkeit vom externen Feld über $K(t, t - \tau)$ bedingt ist. Für die weitere Diskussion ist es vorteilhaft, die totale Zeitabhängigkeit von $K(t, t - \tau)$, die durch $H_S(t)$ bestimmt wird, in einen Anteil zu zerlegen, der den stationären Hamilton-Operator H_M enthält, und einen Anteil, der durch den feldabhängigen S -Operator bestimmt wird

$$K(t, t - \tau) = U_M(\tau) S(t, t - \tau) K S^+(t, t - \tau) U_M^+(\tau) , \quad (4.35)$$

wobei

$$S(t, t') = T \exp \left\{ - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau U_M^+(\tau - t') H_F(\tau) U_M(\tau - t') \right\} , \quad (4.36)$$

und $U_M(t) = \exp(-iH_M t/\hbar)$ eingeführt wurden. Die Gleichungen (4.34), (4.35), und (4.36) erlauben nun, die Abhängigkeit vom externen Feld genauer zu diskutieren. Es ist hierbei von Vorteil, wenn man die Matrix-Elemente von Λ bezüglich der Elektron-Schwingungszustände $|\mu\rangle$ von H_M bildet

$$\langle \mu | \Lambda(t) | \nu \rangle = \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) e^{-i\omega_{\mu\nu}\tau} \sum_{\kappa, \lambda} \langle \mu | S(t, t - \tau) | \kappa \rangle \langle \kappa | K | \lambda \rangle \langle \lambda | S^+(t, t - \tau) | \nu \rangle . \quad (4.37)$$

Dabei wurde die Definition der Übergangsfrequenzen $\omega_{\mu\nu}$ zwischen den Eigenzuständen verwendet. In Abschnitt (4.2) wurde argumentiert, daß die feldabhängige Änderung der Dissipation verstanden werden kann über die Abhängigkeit der Reservoir-Spektraldichte von den Übergangsfrequenzen des Floquet-Quasi-Energie-Spektrums, wenn eine cw-Anregung vorliegt. Wenn ultrakurze Pulse wirken, ist es günstiger, von dieser Frequenz-Formulierung zu einer

zeitabhängigen Beschreibung zu wechseln, was durch Gleichung (4.37) realisiert wird.

Es soll nun diskutiert werden, in welchen Zeitbereichen sich eine Abweichung vom feldunabhängigen Standardfall ergeben kann. Dazu betrachte man Abbildung 4.3. Zwischen dem Anfangszeitpunkt t_0 und dem Zeitpunkt $t = \tau_c$, wo die Korrelationsfunktion im wesentlichen abgeklungen ist, gelangt das relevante System ins Gleichgewicht mit seiner Umgebung, es unterliegt noch keiner Störung von außen (diese Aussage beinhaltet eine physikalische Interpretation, die als Arbeitshypothese in dieser Arbeit verwendet werden wird). In diesem Zeitbereich wirkt kein Feld, und daher ist die S -Matrix durch die Einheitsmatrix gegeben. Zum Zeitpunkt $t_e > \tau_c$ wird nun das Feld ein- und zum Zeitpunkt t_a wieder ausgeschaltet werden. In diesem Zeitintervall ändert sich die S -Matrix. Wie der Überlapp der τ -Abhängigkeit von $C(\tau)$ und $S(t, t - \tau)$ eine nennenswerte feldabhängige Änderung der Dissipation bewirkt, hängt von dem Verhältnis der Korrelationszeit und der Länge des Pulses ab (die Halbwertsbreite FWHM $\Delta\tau_p$ ist das übliche Maß für die zeitliche Ausdehnung). Wenn $\Delta\tau_p > \tau_c$ gilt, dann tastet das Integral verschiedene Anteile der Pulseinhüllenden zu unterschiedlichen Zeiten ab. Für $\Delta\tau_p \gg \tau_c$ wird sich der Grenzfall stationärer cw-Anregung ergeben. Das Ergebnis der „Puls-Abtastung“ durch die Korrelationsfunktion ist in diesem Fall zu verschiedenen Zeiten immer gleich, was zu einer stationären feldabhängigen Dissipation führt. Diese Situation wurde in der Literatur bereits behandelt, wie in der Einleitung dieses Kapitels ausführlich dargestellt wurde. Für eine δ -korrelierte Korrelationsfunktion verschwindet allerdings jede Feldabhängigkeit. Die integrale Form von Λ ermöglicht es, daß auch nach dem Ausschalten des Feldes noch feldabhängige Einflüsse auftreten können („Gedächtniseffekt“). Dies ist im Zeitintervall t_a bis $t_a + \tau_c$ prinzipiell möglich (siehe Abbildung 4.4). Der Effekt wird aber weniger stark ausgeprägt sein als im vorherigen Zeitraum $t < t_a$, da nur noch der Ausläufer der Korrelationsfunktion einen Einfluß ausüben kann. Für Zeiten $t > t_a + \tau_c$ schließlich „erinnert“ sich das System nicht mehr an den Feldeinfluß und für große Zeiten ergibt sich der Ausdruck der feldunabhängigen Standardtheorie ³

$$\Lambda[E = 0](\infty) = \int_0^\infty d\tau U_M(\tau) K U_M^\dagger(\tau) C(\tau), \quad (4.38)$$

$$\langle \mu | \Lambda[E = 0](\infty) | \nu \rangle = K_{\mu\nu} \int_0^\infty d\tau C(\tau) e^{-i\omega_{\mu\nu}\tau}. \quad (4.39)$$

Dies ist gerade der stationäre Ausdruck.

Durch obige Diskussion wurde gezeigt, daß die Feldabhängigkeit des Dissipations-Superoperators wesentlich im Zeitbereich $[t_e, t_a + \tau_c]$ wird, daß der Redfield-Tensor nach der Zeit $t_a + \tau_c$ stationär wird und in den feldunabhängigen Ausdruck übergeht. In Bezug auf Femtosekundenexperimente läßt sich festhalten, daß die Zeitskala, auf der die Feldabhängigkeit der dissipativen Anteile der Dichtematrixgleichung relevant werden, durch die Pulsdauer und die Korrelationszeit bestimmt werden. Da sich die Korrelationen der Umgebungsfreiheitsgrade auf einer Zeitskala von etwa 100 fs abbauen ([KP97]), kann sich die Feldabhängigkeit auch nur in diesem Bereich

³Dies ist gleichzeitig eine gute Kontrolle für die Numerik, die dieses Verhalten wiedergeben muß.

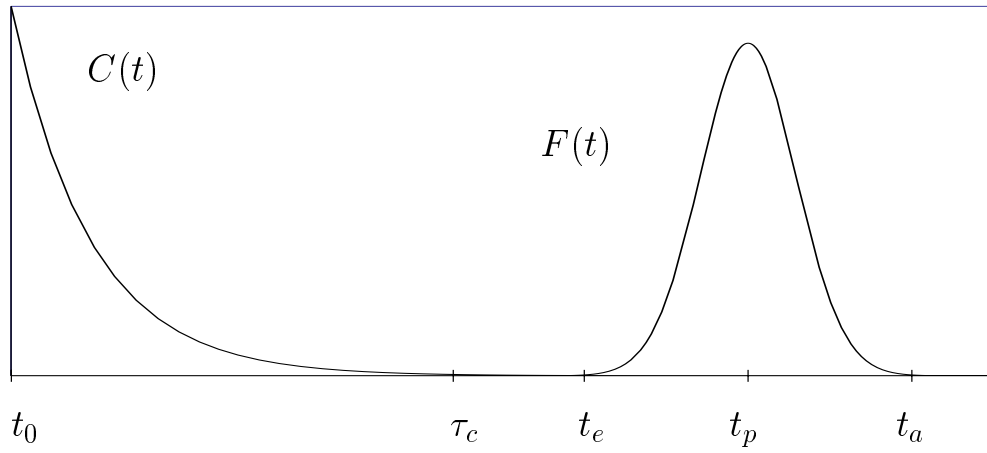


Abbildung 4.3.: Wirkung des Laserpulses $F(t)$ nach abgeklungener Korrelationsfunktion $C(t)$ (schematische Darstellung). τ_c Korrelationszeit, t_l Einschaltzeitpunkt des Pulses, t_r Ausschaltzeitpunkt.

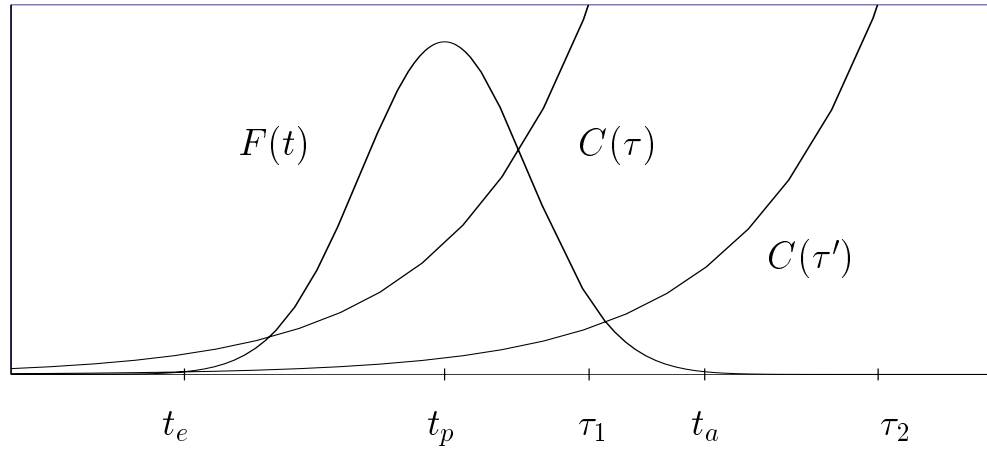


Abbildung 4.4.: Beeinflussung der Feldabhängigkeit durch die Korrelationsfunktion (schematische Darstellung). Die Ausläufer der Korrelationsfunktion reichen vor den Ausschaltzeitpunkt zurück

bemerkbar machen. Die Feldabhängigkeit verschwindet vollständig, wenn die Korrelationszeit sehr klein im Verhältnis zur Pulslänge ist ($C(\tau) \sim \delta(t)$).

Die vorstehende allgemeine Diskussion soll durch die Betrachtung von speziellen Situationen ergänzt werden.

4.3.1. Grenzfall impulsiver Anregung

Wenn die Pulsdauer kleiner als die Korrelationszeit ist, dann wird, analog zu oben beschriebener „Puls-Abtastung“, die Korrelationsfunktion des Reservoirs abgetastet. In diesem Fall ist es instruktiv, den Grenzfall $\Delta\tau_p \rightarrow 0$ zu betrachten, wo die Feldeinhüllende proportional zu $\delta(t - t_p)$ wird. Der S -Operator in Gleichung (4.35) ist der Einheitsoperator, wenn beide Zeitargumente größer oder kleiner t_p sind. Wenn aber t_p zwischen t und $t - \tau$ liegt, so ist S gegeben durch $S =$

$\exp -i\hat{h}(t_p - t + \tau)/\hbar$. Der hermitesche Operator, der eine zeitabhängige Phasen-Verschiebung darstellt, ist dabei

$$\hat{h}(t_p - t + \tau) = -U_M^\dagger(t_p - t + \tau) \hat{\mu} U_M(t_p - t + \tau) E_0 \cos(\omega_p t_p) . \quad (4.40)$$

Es soll dann der vollständige Ausdruck

$$\begin{aligned} S(t, t - \tau) &= \theta(t_p - t)\theta(t_p - t + \tau) + \theta(t - t_p)\theta(t - \tau - t_p) + \\ &\quad + \theta(t - t_p)\theta(t_p - t + \tau) \exp -\frac{i}{\hbar} \hat{h}(t_p - t + \tau) \end{aligned} \quad (4.41)$$

in den Ausdruck (4.34) eingesetzt werden. Dabei ist zu beachten, daß Terme, welche Produkte der Form $\Theta(t - t') \Theta(t' - t)$ enthalten, verschwinden, da jeweils einer der Faktoren Null ist. Ferner ist $\Theta(t - t') \Theta(t - t') = \Theta(t - t')$ zu berücksichtigen. Man erhält dann

$$\begin{aligned} \Lambda[E](t) &= \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) \left(\Theta(t_p - t) \Theta(t_p - t + \tau) U_M(\tau) K U_M^\dagger(\tau) + \right. \\ &\quad + \Theta(t - t_p) \Theta(t - \tau + t_p) U_M(\tau) K U_M^\dagger(\tau) + \\ &\quad \left. + \Theta(t - t_p) \Theta(t_p - t + \tau) U_M(\tau) e^{-i\hat{h}(t_p - t + \tau)/\hbar} K e^{i\hat{h}(t_p - t + \tau)/\hbar} U_M^\dagger(\tau) \right) . \end{aligned} \quad (4.42)$$

Mit den Definitionen

$$K(-\tau) := U_M(\tau) K(Q) U_M^\dagger(\tau) , \quad (4.43)$$

$$\tilde{K}(-\tau) := \exp(-i\hat{h}(t_p - t)/\hbar) K(-\tau) \exp(i\hat{h}(t_p - t)/\hbar) , \quad (4.44)$$

gewinnt man aus Gleichung 4.42

$$\begin{aligned} \Lambda[E](t) &= \Theta(t_p - t) \int_0^{t-t_0} d\tau K(-\tau) C(\tau) + \Theta(t - t_p) \int_0^{t-t_p} d\tau K(-\tau) C(\tau) + \\ &\quad + \Theta(t - t_p) \int_{t-t_p}^{t-t_0} d\tau U_M(\tau) \tilde{K}(-\tau) U_M^\dagger(\tau) C(\tau) \end{aligned} \quad (4.45)$$

$$\begin{aligned} &= \Theta(t_p - t) \Lambda[E = 0](t - t_0) + \Theta(t - t_p) \left(\Lambda[E = 0](t - t_p) + \tilde{\Lambda}[E = 0](t - t_0) - \right. \\ &\quad \left. - \tilde{\Lambda}[E = 0](t - t_0) \right) . \end{aligned} \quad (4.46)$$

Die Tilde beim Λ -Operator kennzeichnet, daß der zeitabhängige Operator $K(-\tau)$ durch $\tilde{K}(-\tau)$ ersetzt wurde. Führt man schließlich noch die Differenz $\Delta\tilde{\Lambda} := \tilde{\Lambda}[E = 0](t - t_0) - \tilde{\Lambda}[E = 0](t - t_p)$ ein, so folgt schließlich

$$\Lambda[E](t) = \Theta(t_p - t) \Lambda[E = 0](t - t_0) + \Theta(t - t_p) \left(\tilde{\Lambda}[E = 0](\infty) + \Delta\tilde{\Lambda}[E = 0](t - t_p) \right) \quad (4.47)$$

Die Gleichung (4.47) zeigt nun, daß nach der Wirkung des Pulses zeitabhängige Λ -Operatoren erzeugt werden. Diese sind durch den feldfreien Fall bestimmt, aber für den Fall $t - t_p \approx \tau_c$. Ferner wurden sie definiert durch einen renormalisierten Kopplungsoperator $\tilde{K}(Q)$. Wie bereits weiter oben festgestellt, reduziert sich Λ für $t - t_p \gg \tau_c$ auf den Standard-Operator $\Lambda[E = 0](\infty)$, der bereits für $t < t_p$ vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit der obigen allgemeinen Diskussion.

4.3.2. Feldabhängige Ratenausdrücke für das Zweizustandsmodell

Ziel der Untersuchungen zur Feldabhängigkeit ist das in der Einleitung beschriebene Szenario der Femtosekundenchemie, bei der ein ultrakurzer Laserpuls einen Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen bewirkt. Betrachtet man nun zwei elektronische Zustände ohne die vibronischen Freiheitsgrade, so resultiert ein Zweizustandsmodell. Beachtet man dabei das bisherige Modell für die Dissipation, so bemerkt man, daß die System-Reservoir-Kopplung elektronisch diagonal ist. Dies bedeutet, daß bei Betrachtung nur zweier elektronischer Zustände des gleichen Moleküls die K-Matrix elektronisch diagonal ist. Die Relaxationsraten, die für das elektronische Zweizustandsmodell gegeben sind durch

$$w_{1 \rightarrow 2}(t) := K_{21} \operatorname{Re} \Lambda_{21}(t) , \quad (4.48)$$

$$w_{2 \rightarrow 1}(t) := K_{12} \operatorname{Re} \Lambda_{12}(t) , \quad (4.49)$$

würden daher verschwinden. Wenn aber die Niveaus zwei vibronische Zustände des gleichen elektronischen Zustandes kennzeichnen, so gilt statt dessen $K_{11} = K_{22} = 0$ und $K_{12} = K_{21} \equiv K$. Für einen elektronischen Übergang stellt die Offdiagonalität von K daher zunächst eine Annahme zur Beschreibung der dissipativen Prozesse dar. Als konkrete Anwendung für das vibronische Zweizustandsmodell kann man sich z.B. die O-H-Streckschwingung im Wassermolekül vorstellen, bei der eine adäquate Beschreibung mit Hilfe des Morse-Oszillators erreicht wird ([Par95]). Berücksichtigt man nur die beiden untersten vibronischen Niveaus, so liegt die hier zu betrachtende Situation vor.

Die folgende Betrachtung dient dazu, den Feldeinfluß auf die Dissipation besser zu verstehen, da weitestgehend analytische Aussagen möglich sind.

Die Λ -Matrix war durch die Gleichungen 4.34 und 4.35 gegeben, zur weiteren Auswertung hat man neben der Umgebungskorrelationsfunktion auch die S-Matrix zu bestimmen. In Drehwellen-Näherung (*rotating wave approximation*) konnte bei Annahme eines verschwindenden *detunings* $\Delta := \omega_{21} - \omega_p$ für die Elemente für die S-Matrix folgendes Resultat gewonnen werden (siehe Anhang C)

$$S_{11}(t, t_0) = S_{22}(t, t_0) \quad (4.50)$$

$$= \cos A(t, t_0) , \quad (4.51)$$

$$S_{12}(t, t_0) = S_{21}(t, t_0) \quad (4.52)$$

$$= -i \sin A(t, t_0) , \quad (4.53)$$

Dabei ist A gegeben durch

$$A(t, t') := -\frac{d_{12}}{2\hbar} \int_{t'}^t F(\bar{t}) d\bar{t} . \quad (4.54)$$

$$= -\frac{d_{12}E_0}{2\hbar} \int_{\bar{t}}^t f(\bar{t}) d\bar{t} \quad (4.55)$$

Führt man hier die Rabi-Frequenz Ω_R ein, folgt

$$A(t, t') \equiv -\frac{\Omega_R}{2} \int_{\bar{t}}^t f(\bar{t}) d\bar{t} \quad (4.56)$$

$$\equiv -\frac{\Omega_R}{2} g(t, \bar{t}) . \quad (4.57)$$

Durch die Wahl der Pulsfunktion wird der zeitliche Verlauf der Funktion A bestimmt, damit ergibt sich die Möglichkeit, die Relaxationsraten durch Veränderung der Pulseigenschaften zu kontrollieren.

Für die nichtdiagonalen Elemente der Λ -Matrix kann man dann folgenden Ausdruck ableiten (siehe Anhang C)

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) = & \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) \left(\frac{i}{2} (K_{22} - K_{11}) \sin 2A(t, t-\tau) + \right. \\ & + K_{21} \cos^2 A(t, t-\tau) e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \\ & \left. + K_{12} \sin^2 A(t, t-\tau) e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)} . \end{aligned} \quad (4.58)$$

Im feldunabhängigen Fall ergibt sich der übliche Standardausdruck

$$\text{Re } \Lambda_{21}(t) = K_{12} \gamma_1(\omega_{21}, t-t_0) . \quad (4.59)$$

Berücksichtigt man nun $K_{11} = K_{22} = 0$ und $K_{12} = K_{21} \equiv K$, so folgt

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) = & \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) \left(K_{21} \cos^2 A(t, t-\tau) e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \right. \\ & \left. + K_{12} \sin^2 A(t, t-\tau) e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)} . \end{aligned} \quad (4.60)$$

Es sollen nun die Einflüsse von Feldintensität und Pulslänge auf die feldabhängigen Raten diskutiert werden. Entwickelt man die trigonometrischen Funktionen in eine Potenzreihe nach dem elektrischen Feld, so bemerkt man unmittelbar, daß die niedrigsten Beiträge quadratisch im Feld, d.h. linear in der Intensität, sind.⁴ Ferner bemerkt man, daß der Feldeinfluß auf die Dissipation in diesem Modell nicht beliebig in der Größe zu steigern ist. Statt dessen beobachtet man, bedingt durch die auftretenden trigonometrischen Funktionen, eine Beschränkung. Der feldabhängige Einfluß macht sich statt dessen für intensive Felder durch stärkere Oszillationen bemerkbar, wobei die Oszillationsperiode durch die Rabi-Frequenz bestimmt ist.

Hinsichtlich der Bedeutung des Verhältnisses von Pulsdauer und Korrelationszeit sieht man hier noch einmal die bisherigen Ergebnisse bestätigt, was unmittelbar aus der Tatsache ersichtlich wird, daß $A(t, t-\tau)$ nur dort von Null verschieden ist, wo der Laserpuls einen Beitrag zwischen t und $t-\tau$ leistet.

⁴Es gelten die Entwicklungen $(\sin x)^2 \approx x^2$, $(\cos x)^2 \approx 1 - x^2$, für hinreichend kleine $x \sim \Omega_R$.

Untersuchung eines Rechteck-Pulses

Um zu untersuchen, welchen Einfluß die verschiedenen Zeitskalen auf die Raten haben, betrachten wir zunächst einen Rechteck-Puls. Es gilt daher $f(t) = \Theta(t - t_e) - \Theta(t - t_a)$. Wie man sich durch eine Fallunterscheidung leicht klarmachen kann, gilt dann für das Integral $g(t, t - \tau)$, Gleichung 4.57 mit den Definitionen $\Delta t_i := t - t_i$ ($i = e, a$)

$$\begin{aligned} g(t, t - \tau) &= \Theta(t - t_e) \Theta(t_a - t) \left(\Delta t_e \Theta(\tau - \Delta t_e) + \tau \Theta(\Delta t_e - \tau) \right) + \\ &+ \Theta(t - t_a) (\tau - \Delta_a) \Theta(\tau - \Delta_a). \end{aligned} \quad (4.61)$$

Berücksichtigt man diesen Ausdruck in Gleichung 4.58, so folgt zunächst für $t \in [t_e, t_a]$

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) &= \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) \left(K_{21} \cos^2 \Omega_R (\Delta t_e \Theta(\tau - \Delta t_e) + \tau \Theta(\Delta t_e - \tau)) e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \right. \\ &+ \left. K_{12} \sin^2 \Omega_R (\Delta t_e \Theta(\tau - \Delta t_e) + \tau \Theta(\Delta t_e - \tau)) e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (4.62)$$

Wir unterscheiden nun danach, ob $\Delta t_e \leq \tau_c$ (Fall a) oder $\Delta t_e \geq \tau_c$ (Fall b) ist. Im Fall (a) kann eine Zerlegung des Integrals vorgenommen werden.

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) &= \int_0^{\Delta t_e} d\tau C(\tau) \left(K_{21} \cos^2 \Omega_R \tau e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \right. \\ &+ \left. K_{12} \sin^2 \Omega_R \tau e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)} + \\ &+ \int_{\Delta t_e}^{\tau_c} d\tau C(\tau) \left(K_{21} \cos^2 \Omega_R \Delta t_e e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \right. \\ &+ \left. K_{12} \sin^2 \Omega_R \Delta t_e e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)} \end{aligned} \quad (4.63)$$

In diesem Fall treten im wesentlichen Oszillationen mit der Rabi-Frequenz auf. Im Fall (b) gilt

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) &= \int_0^{\tau_c} d\tau C(\tau) \left(K_{21} \cos^2 \Omega_R \tau e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \right. \\ &+ \left. K_{12} \sin^2 \Omega_R \tau e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Der erste Summand ist hier zeitunabhängig, der zweite trägt keine Zeitabhängigkeit mehr, die durch den Puls verursacht wird.

Ferner gilt für den Zeitbereich nach Ausschalten des Pulses ($t \in [t_a, \infty]$)

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) &= \int_0^{\tau_c} d\tau C(\tau) \left(K_{21} \cos^2 \Omega_R (\tau - \Delta t_a) \Theta(\tau - \Delta t_a) e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \right. \\ &+ \left. K_{12} \sin^2 \Omega_R (\tau - \Delta t_a) \Theta(\tau - \Delta t_a) e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Auch hier unterscheiden wir, ob $\Delta t_a \leq \tau_c$ (Fall c) oder $\Delta t_a \geq \tau_c$ (Fall d) gilt. Im Fall (c) folgt

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) &= \int_{\Delta t_a}^{\tau_c} d\tau C(\tau) \left(K_{21} \cos^2 \Omega_R (\tau - \Delta t_a) e^{i\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \right. \\ &+ \left. K_{12} \sin^2 \Omega_R (\tau - \Delta t_a) e^{+i\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-i\omega_{21}(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

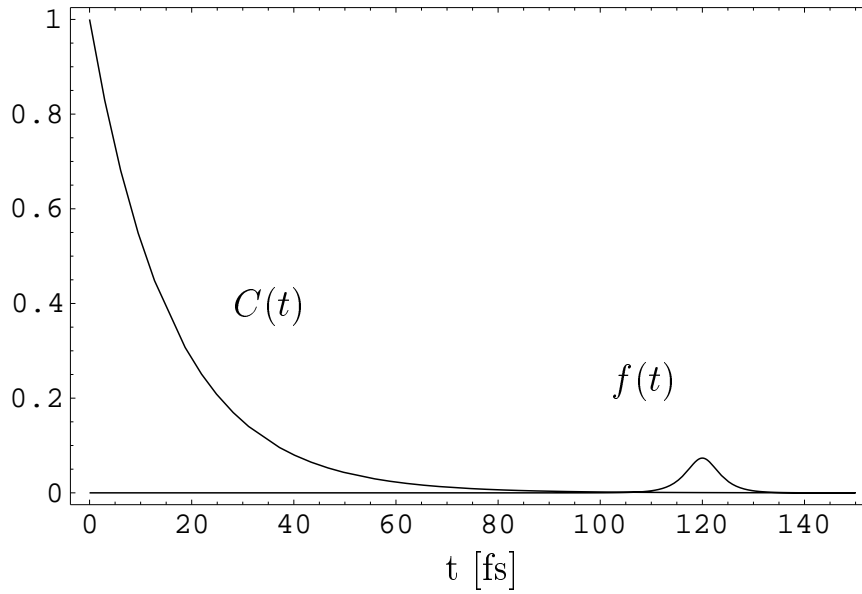


Abbildung 4.5.: Darstellung der Korrelationsfunktion C und der Einhüllende des Feldes f . Der Puls wird eingeschaltet, nach dem die Korrelationsfunktion abgeklungen ist ($\tau_c=100$ fs). Zentrum des Pulses ist $t_p=120$ fs. Pulslänge $\Delta\tau_p=5$ fs.

In diesem Fall wird der feldabhängige Einfluß wenig beitragen, da für $\tau \approx \Delta t_a$ der Cosinus-Anteil eins und der Sinus-Anteil null wird, und ferner für $\tau \approx \tau_c$ die Korrelationsfunktion verschwindet. Im Fall (d) folgt schließlich der feldunabhängige Standardausdruck

$$\Lambda_{21}(\infty) = K_{21} \int_0^{\tau_c} d\tau C(\tau) e^{-i\omega_{21}\tau} . \quad (4.67)$$

Die vorstehende Diskussion zeigt, daß der Feldeinfluß durch Laserpulse am deutlichsten im Zeitbereich $t \in [t_e, t_a]$ für Pulslängen auftreten sollte, die kleiner als die Korrelationszeit sind.

Untersuchung eines sech^2 -Pulses

Zur Durchführung einer realistischeren Modellrechnung betrachten wir eine sech^2 -Puls-Form, die auch in Experimenten verwendet wird. Die auf eins normierte Einhüllende der Feldamplitude ist gegeben durch

$$f(t) = \frac{1}{\pi\tau_p} \text{sech} \frac{t-t_p}{\tau_p} . \quad (4.68)$$

Dabei gilt für die Halbwertsbreite (FWHM) $\Delta\tau_p = 0.5672 \tau_p$. Für das Integral $g(t, t-\tau)$ läßt sich ein analytischer Ausdruck angeben (Integration mit dem Programm MATHEMATICA)

$$g(t, t-\tau) = \frac{2}{\pi} \left(\text{ArcTan} \left[\text{Tanh} \left(\frac{t-t_p}{2\tau_p} \right) \right] - \text{ArcTan} \left[\text{Tanh} \left(\frac{t-\tau_p-t_p}{2\tau_p} \right) \right] \right) . \quad (4.69)$$

Damit ist der Ausdruck $A(t, t-\tau)$, Gleichung 4.57 analytisch bekannt. Die Integration muß zwar numerisch durchgeführt werden, dies ist aber angesichts rein analytisch bekannter Ausdrücke problemlos möglich. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.5 bis 4.9 dargestellt.

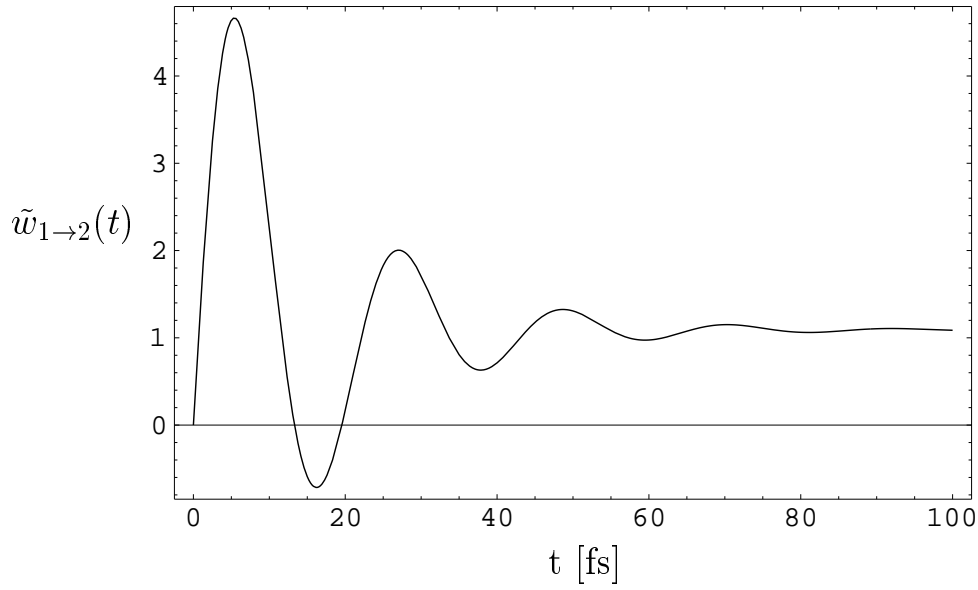


Abbildung 4.6.: Darstellung der Relaxationsrate $\tilde{w}_{1 \rightarrow 2}(t) := w_{1 \rightarrow 2}(t)/(2|K_{12}|^2)$ im feldfreien Fall. Energetischer Abstand der Niveaus $\hbar\omega_{21} = 0.19$ eV. Korrelationszeit $\tau_c = 100$ fs.

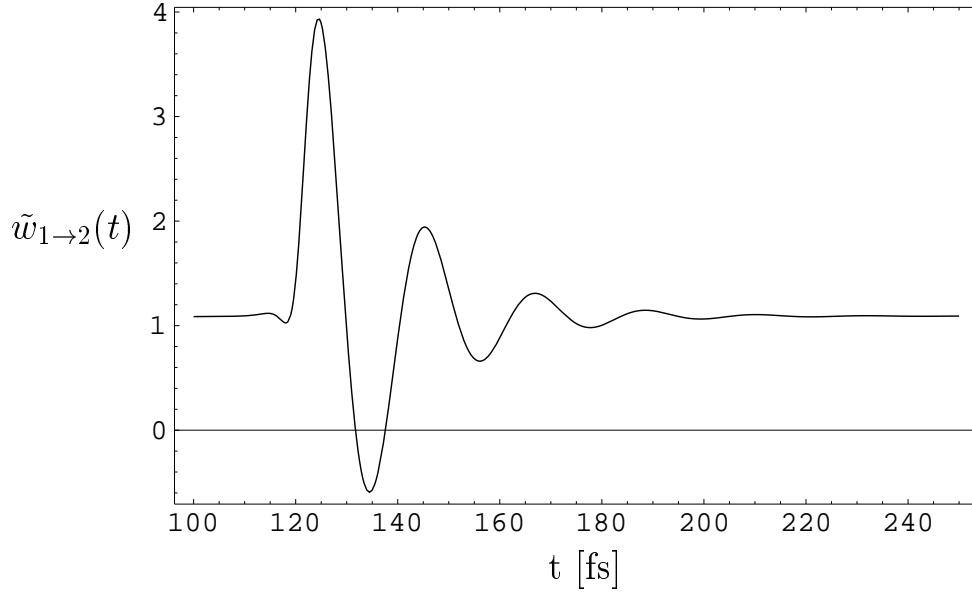


Abbildung 4.7.: Darstellung der Relaxationsrate $\tilde{w}_{1 \rightarrow 2}(t) := w_{1 \rightarrow 2}(t)/(2|K_{12}|^2)$ im feldabhängigen Fall. Energetischer Abstand der Niveaus $\hbar\omega_{21} = 0.19$ eV. Korrelationszeit $\tau_c = 100$ fs. Pulslänge $\Delta\tau_p = 5$ fs. Rabi-Frequenz $\Omega_R/2 = 1.0$.

Abbildung 4.5 zeigt zunächst die Korrelationsfunktion, welche als reelle Exponentialfunktion $C(t) = \exp(-t/\tau_c)$ angenommen wurde, was durch die Betrachtungen in Abschnitt 4.1 begründet ist. In Abbildung 4.6 ist die Rate für den feldunabhängigen Fall gezeigt, man erkennt eine Oszillation mit dem energetischen Abstand auf der Zeitskala der Korrelationszeit. Die Wirkung des Laserpulses auf die Rate ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Man beobachtet ein analoges Verhalten wie im feldunabhängigen Fall, jetzt aber zum Zeitpunkt des Einschaltens des Pulses.

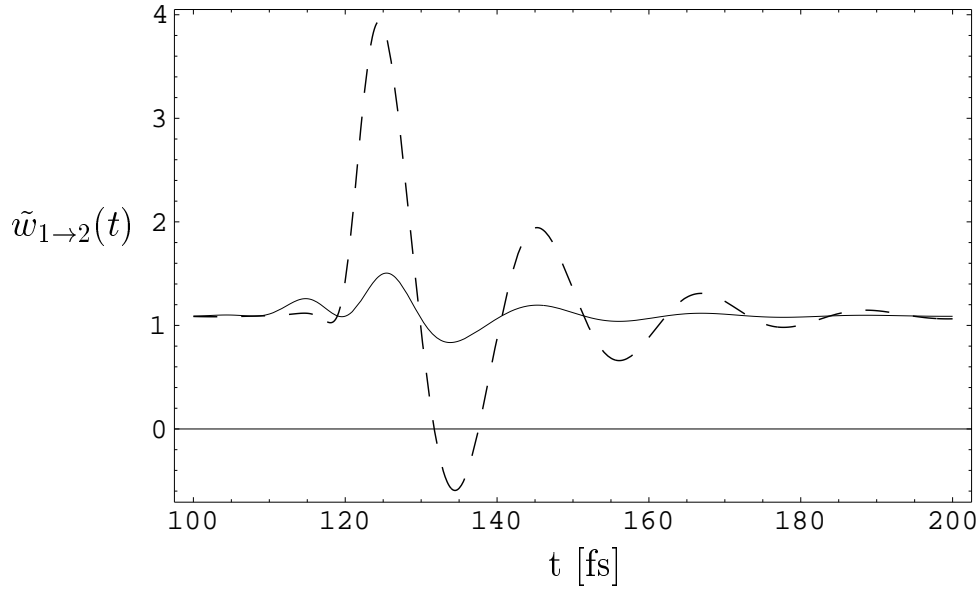


Abbildung 4.8.: Darstellung der Relaxationsrate $\tilde{w}_{1 \rightarrow 2}(t) := w_{1 \rightarrow 2}(t)/(2|K_{12}|^2)$ im feldabhängigen Fall. Energetischer Abstand der Niveaus $\hbar\omega_{21} = 0.19$ eV. Korrelationszeit $\tau_c = 100$ fs. Darstellung für zwei Pulslängen $\Delta\tau_p = 5$ fs (gestrichelt) und $\Delta\tau_p = 10$ fs (durchgezogen). Rabi-Frequenz $\Omega_R/2 = 1.0$.

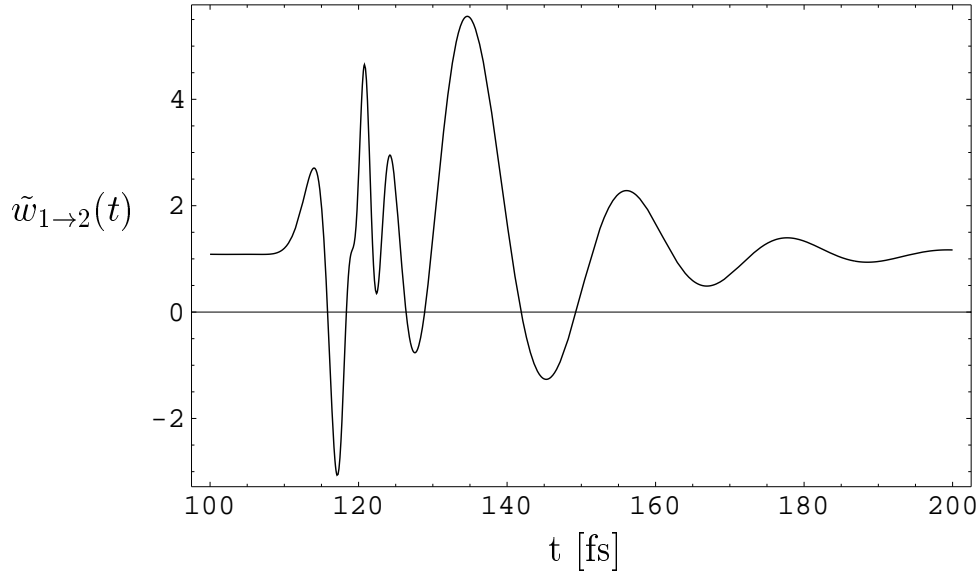


Abbildung 4.9.: Darstellung der Relaxationsrate $\tilde{w}_{1 \rightarrow 2}(t) := w_{1 \rightarrow 2}(t)/(2|K_{12}|^2)$ im feldabhängigen Fall. Energetischer Abstand der Niveaus $\hbar\omega_{21} = 0.19$ eV. Korrelationszeit $\tau_c = 100$ fs. Pulslänge $\Delta\tau_p = 5$ fs. Rabi-Frequenz $\Omega_R/2 = 10.0$.

Dieses Verhalten entspricht der Diskussion des impulsiven Limes. Durch das Einschalten des Pulses wird ein neuer Einschaltzeitpunkt definiert, nach dem sich die Reservoir-Fluktuationen auswirken können. In Abbildung 4.8 wurden zwei verschiedene Pulslängen bei sonst gleichen Parametern miteinander verglichen. Man bemerkt, daß für größere Pulslängen der Effekt kleiner wird. Schließlich ist in Abbildung 4.9 ein größerer Wert für die Rabi-Frequenz gewählt worden.

In der Umgebung der Pulseinwirkung treten nun stärkere Oszillationen auf, die sich noch mehr ausprägen, wenn die Rabi-Frequenz weiter erhöht wird.

Die vorstehende Untersuchung ist insofern instruktiv, als daß sich später (Kapitel 6) sehr ähnliche Abhängigkeiten wie die hier gefundenen ergeben werden.

4.3.3. Zeitabhängigkeit des Redfield-Tensors

In 3.5 hatten wir verschiedene Fälle diskutiert: den feldabhängigen Fall, den Fluktuationsfall sowie den Standardfall. Nach der Diskussion in diesem Kapitel bemerkt man dann folgenden Zusammenhang zwischen den verschiedenen Formen des Redfield-Tensors: Das äußere Feld wird erst dann eingeschaltet, wenn die durch die Endlichkeit der Korrelationszeit bedingten Reservoir-Fluktuationen abgeklungen sind und sich das relevante System im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet. Dies bedeutet für den Redfield-Tensor, daß dieser vor Wirkung des Feldes wie im Fluktuationsfall gegeben ist. Nach einer Übergangszeit, die durch die Korrelationszeit bestimmt ist, wird der Redfield-Tensor stationär und hat eine Gestalt wie im Standardfall. Aus diesem Gleichgewichtszustand heraus wird das System dann durch das Feld gebracht und der feldabhängige Fall tritt ein. Nach einer weiteren Übergangszeit, die durch die Pulslänge und die Korrelationszeit bestimmt ist, wird der Redfieldtensor stationär und es liegt wieder der Standardfall vor.

5. Anwendung: Ultrakurzzeit–Eigenschaften von Farbstoffmolekülen

5.1. Ultrakurze Schwingungsdynamik des Farbstoff–Moleküls IR 125

Nachdem in den vorstehenden Kapiteln die Grundlagen gelegt wurden, die Dynamik von Molekülen in der kondensierten Phase zu beschreiben, soll nun ein Experiment behandelt werden, das in der Einleitung bereits erwähnt wurde. Es handelt sich dabei um ein zweifarbiges Pump–Test–Experiment, bei welchem die Ultra–Kurzzeit–Dynamik des Laserfarbstoff–Moleküls IR 125 gemessen wurde ([HAR⁺95], [AHW⁺96], [RAH⁺96]). Dieser Farbstoff gehört zur Stoffgruppe der Polymethin–Farbstoffe. IR 125 ist dabei eine Kurzbezeichnung für C₄₃H₄₇N₂O₆S₂Na, siehe Abbildung 5.1.¹

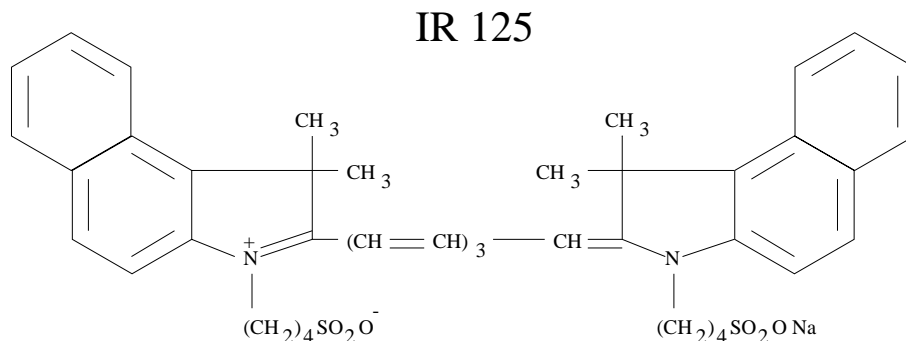


Abbildung 5.1.: Strukturformel des Laserfarbstoff–Moleküls IR 125.

In Farbstofflasern spielen in Flüssigkeiten gelöste organische Farbstoffe als aktives Medium eine bedeutende Rolle (siehe z.B. [KS89]). Da die Farbstoffe breite Emissionsbanden besitzen, können Farbstoffe über einen großen Wellenlängenbereich abgestimmt werden. Heute ist eine große Palette von Laserfarbstoffen bekannt, mit denen kohärentes Licht im Wellenlängenbereich von 330 nm bis 980 nm erzeugt werden kann. Je nach Wellenlängenbereich sind dies Szintillator–Farbstoffe, Coumarine, Rhodamine und Cyanine ([Fal90]). Sie unterscheiden sich erheblich in ihrer Effizienz (Quantenausbeute) und ihrer photochemischen Stabilität (Produkt aus Zeit und Pumplichtleistung). Die praktische Bedeutung von IR 125 liegt darin, daß der langwellige Spektralbereich zwischen 890 und 960 nm abgedeckt werden kann ([Bra94]).

¹Die genaue Bezeichnung nach IUPAC–Konvention ist bei solch komplexen Molekülen unüblich.

Photoinduzierte Prozesse in Molekülen werden üblicherweise als photophysikalisch klassifiziert, wenn das Molekül seine chemische Identität erhält, oder als photochemisch, wenn es eine chemische Änderung erfährt. Die photophysikalischen Prozesse schließen strahlende elektronische Übergänge ein, wie Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, aber auch strahlungslose elektronische Übergänge zwischen Singulett-Zuständen bei der inneren Umwandlung (*internal conversion*, im folgenden IC) und zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen beim *intersystem crossing*. Prozesse der inneren Umwandlung, des intersystem crossing sowie Elektron-Transfer-Prozesse beinhalten per Definition einen Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Potentialflächen. Das gleiche gilt für die meisten photochemischen Reaktionen. Übergänge zwischen verschiedenen adiabatischen Potentialflächen, verursacht durch nicht-Born-Oppenheimer-Kopplungen sind bei der photoinduzierten Dynamik polyatomarer Moleküle praktisch immer von Bedeutung ([DS97]).

Das historische Interesse an der Relaxation großer Moleküle, die photoinduziert zu höheren elektronischen Zuständen angeregt werden, ist bedingt durch die Tatsache, daß praktisch die gesamte beobachtete Fluoreszenz aus dem tiefstliegenden angeregten Singulett-Zustand S_1 herrührt. Diese empirische Gesetzmäßigkeit wird als Regel von Kasha bezeichnet ([Kas50]). Ferner haben Experimente mit den kürzesten zur Verfügung stehenden Pulsen gezeigt, daß die Wellenpaket-Bewegung auch für Moleküle in Lösung detektierbar ist und auf einer Zeitskala von etwa einer Pikosekunde anhält ([FBBS89], [DWP⁺92]). Bei den hier zu beschreibenden Experimenten wurden beide Fragen untersucht. Im besonderen wurden zweifarbige Pump-Test-Experimente durchgeführt, die nachweisen, daß die Bewegung des Schwingungs-Wellenpaketes im elektronischen Grundzustand auftritt. Die gleichzeitig beobachtete elektronische Relaxation deutet auf ein komplexes Relaxationsschema hin ([RAH⁺96]).

Das Absorptions- und das Emissionsspektrum von in Ethylenglykol gelöstem IR 125 zeigt die Abbildung 5.2, zusammen mit den spektralen Profilen des blauen Pump- und des roten Test-Pulses. Wie in der kleinen Prinzipskizze ersichtlich, regt der blaue Pump-Puls einen kleinen Anteil von Molekülen zu höher liegenden Singulett-Zuständen S_n an und die resultierende molekulare Dynamik wird mit zeitverzögertem rotem Licht getestet. Das Spektrum des Test-Pulses überlappt sowohl mit den Absorptions- wie mit den Emissionsbändern der Moleküle.

Um Einsicht in die Dynamik während der ersten 100 fs zu bekommen, wurde die Transmission im Wellenlängenbereich des Test-Pulses zwischen 800 nm und 890 nm aufgenommen. Ein derart großer Bereich ist möglich durch das breite Frequenzspektrum der 20 fs langen Testpulse. Die experimentellen Kurven sind in den Abbildungen 5.3 und 5.4 (linker Teil) gezeigt. Bei der kleinsten Wellenlänge von 800 nm tritt ein erwarteter *peak* der Transmission zu frühen Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Test-Puls (im folgenden als Pulsdilatation (*delay*) τ_D bezeichnet) auf. Mit zunehmender Wellenlänge ändern sich die Form, die Amplitude und das Vorzeichen des ersten oszillatorischen Signals signifikant. Man beachte, daß diese Transienten auf einer Zeitskala auftreten, die mit der Dephasingzeit vibronischer Übergänge vergleichbar ist,

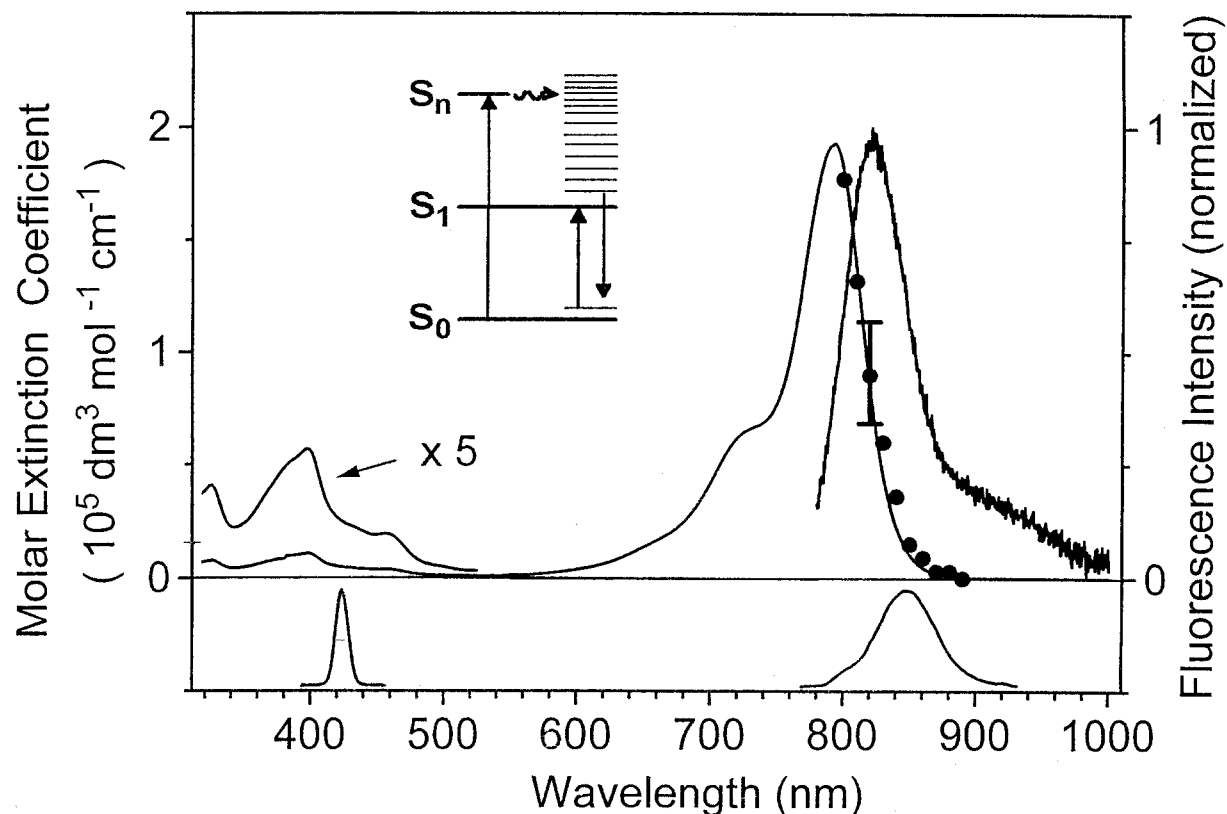


Abbildung 5.2.: Molarer Extinktionskoeffizient und Fluoreszenzspektrum des Laserfarbstoffes IR 125 in Ethylenglykol. Der Bereich des Extinktionskoeffizienten bis 550 nm ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Im unteren Bildteil sind die spektralen Positionen und Breiten des Anreimpulses (links) und des Abtastpulses (rechts) dargestellt, nach [HAR⁺95].

d.h. in einem Bereich, wo der Pump-Puls und die Polarisation der Probe kohärent koppeln. Die kohärenten Signale sind dem stufenartigen Anwachsen der Transmission überlagert, die einen nahezu konstanten Wert nach ungefähr 80 fs erreichen. Die Amplitude der letzteren Komponente zerfällt für größere Wellenlängen und verschwindet bei Wellenlängen, wo die S_0 – S_1 –Absorption vernachlässigbar ist.

Das in den Abbildungen 5.3 und 5.4 (linker Teil) gezeigte Transmissionspektrum kann im Rahmen eines Potentialflächenmodells dreier elektronischer Potentialflächen, ergänzt durch eine effektive Schwingungskoordinate (wie in Kapitel 2 eingeführt, siehe auch Abbildung 5.6), qualitativ wie folgt verstanden werden.

Die Wirkung des Pump-Pulses führt dazu, daß zunächst das Wellenpaket im elektronischen Grundzustand S_0 in die angeregte Potentialfläche S_n projiziert wird. Gleichzeitig erfolgt eine Projektion des im elektronischen S_n -Zustand erzeugten Wellenpaketes zurück in den elektronischen Grundzustand. Effektiv wird durch diesen Prozeß das Wellenpaket im elektronischen

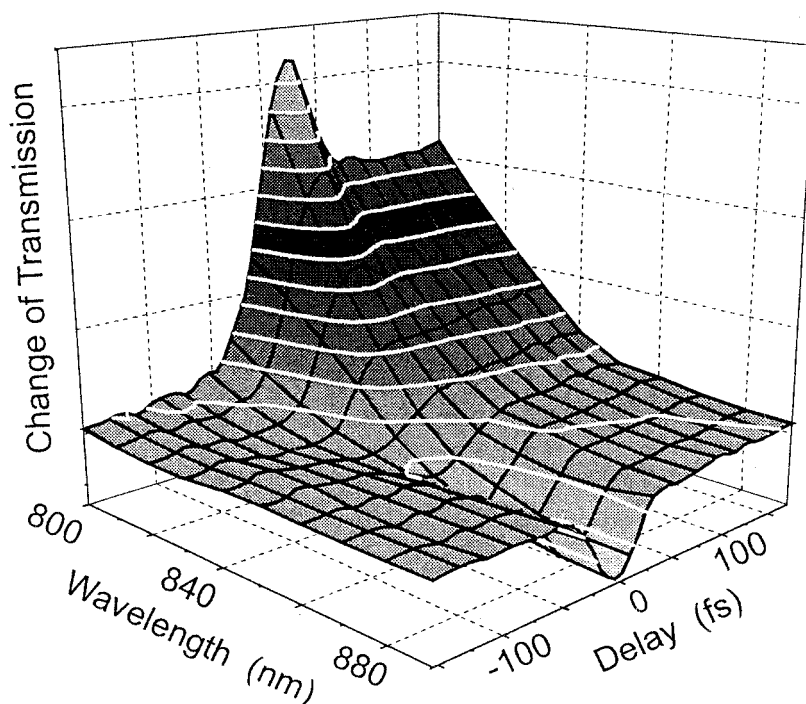


Abbildung 5.3.: Die im Zweifarbenexperiment spektral und zeitlich aufgelöste Transmissionsänderung zu frühen Zeiten in einer dreidimensionalen Darstellung, nach [HAR⁺95].

Grundzustand in Richtung der S_n -Potentialfläche verschoben. Diese Verschiebung des Wellenpaketes macht sich im Transmissionsignal für $\tau_D \approx 0$ bemerkbar. Denn für kleinere Wellenlängen, d.h. höhere Energien, wird der Testpuls durch die Entleerung des Grundzustandes weniger absorbieren können als im ungepumpten Fall, wodurch das Molekül für den Test-Puls transparenter wird. Für größere Wellenlängen, d.h. geringeren Energien des Testpulses, detektiert dieser das ausgelenkte Wellenpaket, was zu einer im Vergleich zum ungepumpten Fall vergrößerten Absorption, also verringerten Transmission führt. Diese Betrachtung setzt eine Anordnung der Potentialflächen voraus, wie sie in Abbildung 5.6 gezeigt ist. Durch stimulierte Emission kommt es zu einem Rücktransfer von Besetzungswahrscheinlichkeit in den elektronischen Grundzustand. Gleichzeitig werden bei diesem Prozeß, bedingt durch die Verschiebung der Potentialflächen, höher liegende vibronische Zustände besetzt. Die kohärente Superposition dieser Eigenzustände führt zu einer zeitlichen Dynamik des Wellenpaketes im elektronischen Grundzustand, die durch den Test-Puls detektiert wird. Die (vermuteten) oszillatorischen Beiträge im Transmissionsignal für $\tau_D > 0$ (siehe linker Teil der Abbildung 5.4) können als Oszillation dieses Wellenpaketes interpretiert werden. Dies motiviert die Betrachtung des EOM, obwohl bekannt ist, daß etwa 20 Raman-Moden aktiv sind (siehe Abbildung 5.5): Die Schwingungsmoden, die an die S_1 - S_n und S_0 - S_1 -Übergänge ankoppeln, können durch Raman-Messungen identifiziert werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Man findet ungefähr 20 Linien vergleichbarer Stärke im Frequenzbereich zwischen 600 und 1700 cm^{-1} .

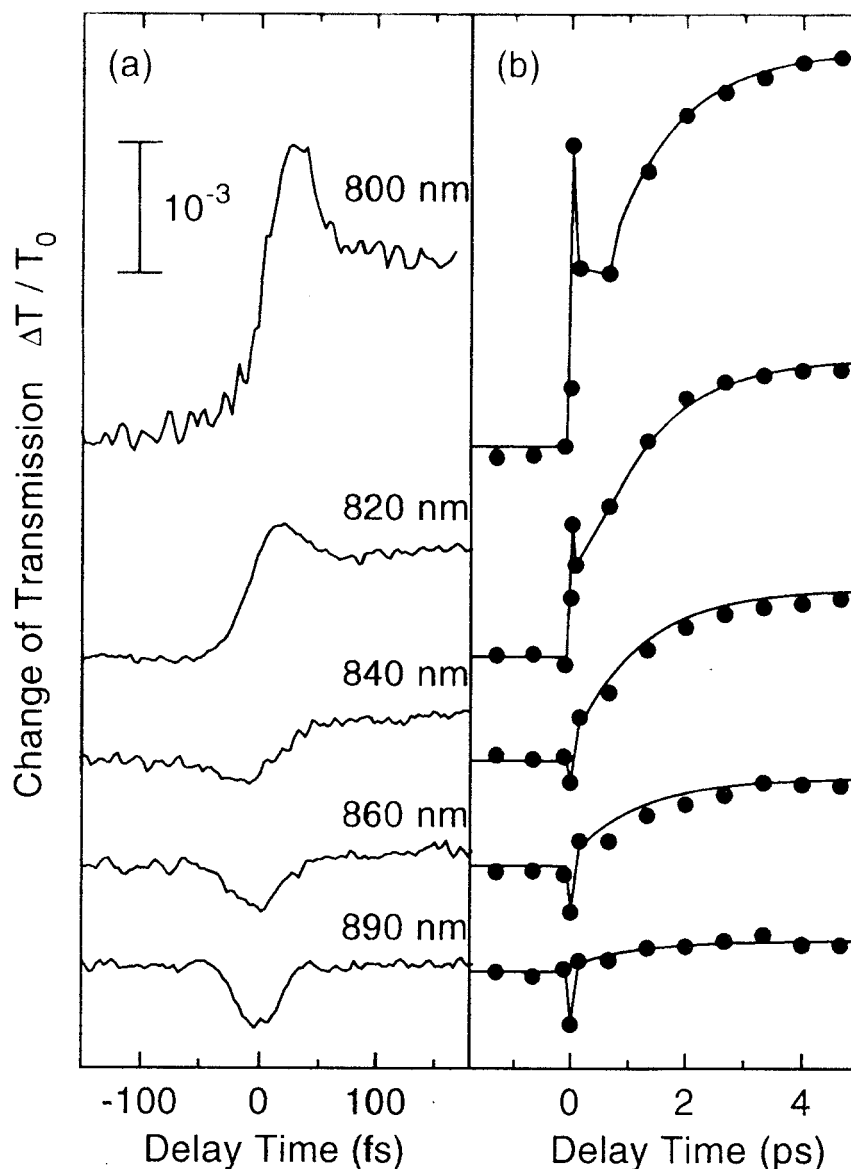


Abbildung 5.4.: Spektral und zeitlich aufgelöstes Transmissionsspektrum auf einer Femtosekundenzeitskala (a) und einer Pikosekundenzeitskala (b). Die Transienten in (a) zeigen eine kohärente Komponente zu frühen Zeiten und ein stufenartiges Anwachsen im Bereich des S_0 - S_1 -Absorptionsbandes. Der Pikosekundenanstieg in (b) erfolgt auf einer Anstiegszeit von 1.2 ps (durchgezogene Linien) bei verschiedenen spektralen Positionen und ist auf anwachsende stimulierte Emission aus dem S_1 -Zustand zurückzuführen. Nach [AHW⁺96].

Durch die vorstehenden Betrachtungen motiviert soll nun das in Kapitel 2 eingeführte Effektivmoden-Modell (EOM) zur theoretischen Beschreibung der experimentellen Daten Anwendung finden. Das EOM beinhaltet drei elektronische Zustände: einen elektronischen Grundzustand S_0 , den ersten angeregten Zustand S_1 , sowie einen weiteren angeregten Zustand, der direkt

durch den Pump-Puls besetzt wird. Dieser Zustand kann jedoch nicht genauer spezifiziert werden, und wird daher mit S_n bezeichnet. Für alle drei Potentialflächen soll die gleiche Krümmung angenommen werden. Die Annahme nur einer Schwingungskordinate scheint zunächst eine zu starke Vereinfachung zu sein, da entsprechende Raman-Spektren eine Vielzahl von Moden offenbaren (siehe Abbildung 5.5). Durch die Ankopplung dieser Mode an ein Reservoir weiterer Schwingungsmoden jedoch wird die grobe Näherung erheblich verbessert. In einem Mehrmoden-Modell erwartet man Schwingungs-Relaxation, die von einer Energie-Umverteilung zwischen den verschiedenen Moden herrührt. Hier wird davon ausgegangen, daß man eine gleichwertige Beschreibung erreicht, indem nur eine Schwingungskordinate berücksichtigt wird, die an ein thermisches Reservoir anderer Moden ankoppelt. Diese Reservoir-Koordinaten können dabei sowohl intramolekulare Schwingungen darstellen als auch spezielle kollektive Freiheitsgrade der umgebenden Lösungsmoleküle. Eine derartige Beschreibung ersetzt eine Kopplung zwischen verschiedenen Moden durch Reibungskräfte. Derartige Kräfte werden durch die Reservoir-Moden hervorgerufen und wirken auf die effektive Schwingungskordinate in der Form, daß irreversible Energie-Dissipation und Dephasing-Effekte auftreten. Das Reservoir wird dabei als Gesamtheit harmonischer Oszillatoren im thermischen Gleichgewicht angenommen. Diese Annahme wird für das Farbstoffmolekül, welches in Alkohol gelöst ist, eine gute Näherung sein.

Es wird sich herausstellen, daß bereits die Verwendung des hier beschriebenen *Minimalmodells* zu einer zufriedenstellenden Interpretation der experimentellen Ergebnisse führt. Der Versuch, die Anpassung an die Daten weiter zu verbessern, führt auf mögliche Erweiterungen des Modells.

Auf der Zeitskala einiger Pikosekunden erhöht sich die Transmission monoton weiter (siehe rechter Teil der Abbildung 5.4) und erreicht einen maximalen Wert nach ungefähr 3 Pikosekunden. Das Signal zerfällt schließlich auf einer Nanosekunden-Zeitskala mit der strahlenden S_1 -Lebensdauer der Farbstoff-Moleküle.

Die Daten der Abbildungen wurden bei paralleler Polarisierung von Pump- und Testpuls aufgenommen. Messungen, die mit senkrechten Polarisierungen durchgeführt wurden, lieferten ähnliche Resultate und zeigen im Besonderen die schnelle oszillatorische Transiente zu frühen Zeiten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Änderung des Signals mit den Parametern des Anregungspulses untersucht. Zunächst wurde die Intensität der Pump-Pulse bis zu einem Faktor 5 vermindert, während die Pulsdauer und die Fleckgröße der Probe beibehalten wurden. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit hängen die Amplituden der verschiedenen Beiträge linear von der Intensität des Pump-Pulses ab. Zweitens wurde ein linearer Frequenz-*chirp* der blauen Pulse eingeführt, indem die Ausrichtung des Kompressors im Pumpstrahl geändert wurde, was zu einem Nettoanstieg der Pulsdauer führt. Die Einführung eines positiven oder negativen chirp resultiert in einem Abfall des oszillatorischen Signals und einer Verbreiterung des ansteigenden Teils der zeitaufgelösten Transienten.

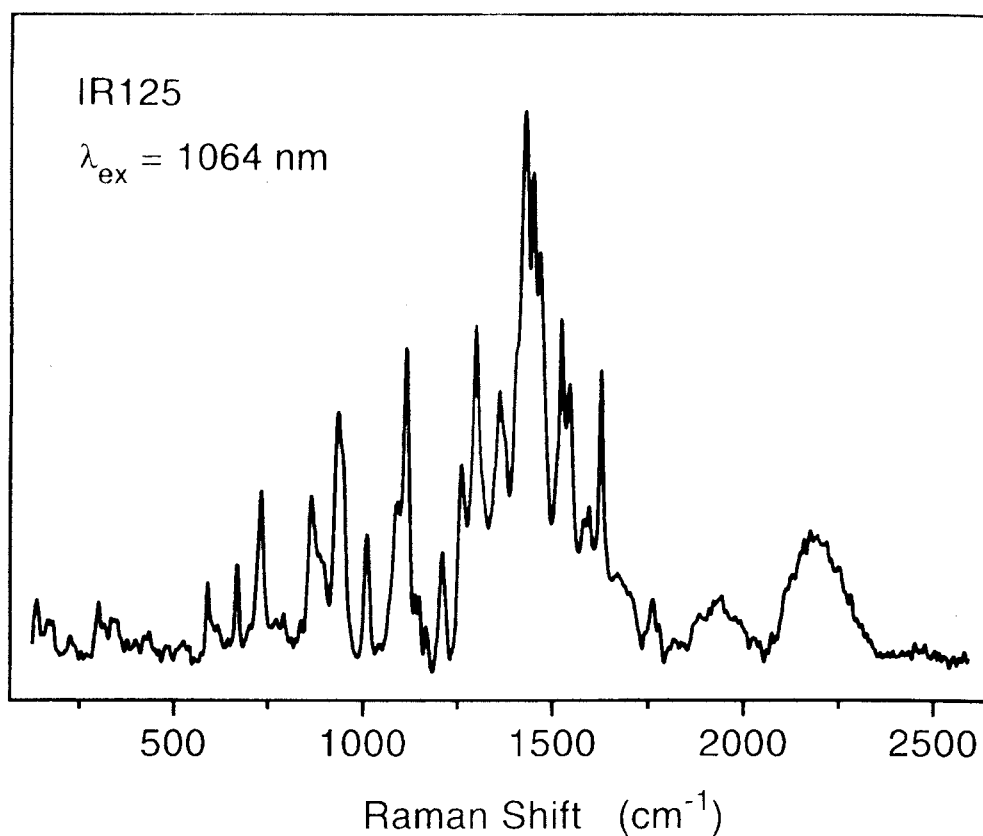


Abbildung 5.5.: Raman-Spektrum einer 10^{-3} M Lösung von IR125 in Ethylenglykol nach einer Anregung mit Licht der Wellenlänge 1064 nm eines Nd:YAG-Lasers. Nach [AHW⁺96].

Ein möglicher Lösungsmittel-Beitrag zu den Transmissionänderungen, z.B. durch Raman-artige Prozesse, wurde untersucht, indem die Konzentration der Farbstofflösung bis auf einen Faktor 10 reduziert wurde. Man beobachtet ein Abfallen der verschiedenen Signalamplituden, die proportional zur reduzierten Absorption des Anregungspulses sind, was zeigt, daß der Beitrag der reinen Lösung zum Gesamtsignal vernachlässigt werden kann.

5.2. Bestimmung der relativen Transmission

In diesem Abschnitt soll zur Durchführung einer Anpassungsrechnung der allgemeine Ausdruck für die relative Transmission ermittelt werden, die in den Pump–Test–Experimenten gemessen wurde. Da dies gut bekannter Standard ist ([Muk95]), wird die Darstellung sich auf das Wesentliche beschränken.

Die durch Pulskompression erzeugten Laserpulse tragen quasi-monochromatischen Charakter und können dargestellt werden als ([BC90])

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{s=p,t} [\mathbf{E}_s(t) e^{-i(\Omega_s t - \mathbf{k}_s \mathbf{r})} + \mathbf{E}_s^*(t) e^{i(\Omega_s t - \mathbf{k}_s \mathbf{r})}] . \quad (5.1)$$

Dabei steht der Index s für den Pump– (p) und den Test–Puls (t). Die Abhängigkeit der Amplitude vom Ort kann vernachlässigt werden, da die Absorption nicht so stark sein soll, daß die Amplitude merklich beeinflußt wird. $\mathbf{E}_s(t)$ ist die Einhüllende, welche langsam veränderlich, verglichen mit der optischen Periode $1/\Omega_s$, sein soll. Zur Charakterisierung der Stärke des Pulses führen wir die sogenannte Pulsfläche \mathbf{A}_s ein ([BC90])

$$\mathbf{E}_s(t) = \mathbf{A}_s F(t) , \quad (5.2)$$

wobei gelten soll

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt F(t) \stackrel{!}{=} 1 . \quad (5.3)$$

Das elektromagnetische Feld induziert im Medium eine zeitabhängige Polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \sum_{s=p,t} [\mathbf{P}_s(t) e^{-i(\Omega_s t - \mathbf{k}_s \mathbf{r})} + \mathbf{P}_s^*(t) e^{i(\Omega_s t - \mathbf{k}_s \mathbf{r})}] . \quad (5.4)$$

Diese makroskopische Polarisation kann aus dem Erwartungswert des molekularen Dipoloperators berechnet werden

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = N_{mol} \text{Sp}\{\hat{\boldsymbol{\mu}} \rho(t)\} , \quad (5.5)$$

wobei N_{mol} die Dichte polarisierbarer Moleküle bezeichnet.

Es soll nun der Energieverlust der Lichtwelle beim Durchgang durch ein dünnes Medium nicht wechselwirkender Moleküle berechnet werden. Aus der klassischen Elektrodynamik ist bekannt, daß die im Medium umgesetzte Energiedichte eines elektromagnetischen Feldes $\mathbf{E}(t)$ pro Zeit- und Volumeneinheit gegeben ist durch ([BC90])

$$S(t) = \langle \mathbf{E}(t) \frac{d}{dt} \mathbf{P}(t) \rangle_T , \quad (5.6)$$

wobei $\langle \bullet \rangle_T$ die Mittelung über eine optische Periode bedeutet. Die Konvention ist, daß die am System geleistete Arbeit (Absorption) positiv und die vom System geleistete Arbeit (Emission) negativ ist. Betrachtet man einen schwachen Test–Puls mit der Trägerfrequenz Ω_t , so folgt unter

der oben gemachten Annahme einer langsam veränderlichen Einhüllenden für das Test-Puls-Signal ([YFM89], [SD90])

$$S(t) = 2\Omega_t \operatorname{Im} \left[\mathbf{E}_t^*(t) \mathbf{P}_t^{(1)}(t) \right] . \quad (5.7)$$

Dabei ist $\mathbf{P}_t^{(1)}(t)$ die Einhüllende der Polarisierung von erster Ordnung im Testfeld (dies bedeutet, daß ρ im Test-Feld linearisiert wird).

In Ultrakurzzeit-Experimenten wird im allgemeinen nicht das durch Gl. (5.7) gegebene Signal pro Zeiteinheit gemessen, sondern das totale, d.h. zeitintegrierte, Signal ([Muk95])

$$S_{tot}(\Omega_t) = 2\Omega_t \operatorname{Im} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dt \mathbf{E}_t^*(t) \mathbf{P}_t^{(1)}(t) \right] . \quad (5.8)$$

Wird das Feld dagegen in einem Monochromator spektral zerlegt, so kann man schreiben

$$S(\omega) = 2\Omega_t \operatorname{Im} [\mathbf{E}_t^*(\omega - \Omega_t) \mathbf{P}_t^{(1)}(\omega - \Omega_t)] . \quad (5.9)$$

Dabei sind $\mathbf{E}_t^*(\omega - \Omega_t)$ und $\mathbf{P}_t^{(1)}(\omega - \Omega_t)$ die Fourier-Transformierten der Einhüllenden.

Bisher wurde nur die Wirkung des Testpulses berücksichtigt, jetzt betrachten wir die gleichzeitige Wirkung des Pump- und des dazu zeitlich verzögerten (Pulsdilatation τ_D) Test-Pulses. Da sowohl der intensive Pump-Puls als auch der schwache Test-Puls bei der Berechnung der Dichtematrix relevant sind, hängt die Polarisierung des Test-Strahls vom intensiven Pump-Feld bis zu hoher Ordnung ab. Um nun diejenigen Beiträge abzuspalten, die nur vom Pump-Feld abhängen, führt man die Differenz $\rho(\mathbf{E}_p, \mathbf{E}_t) - \rho(\mathbf{E}_p, \mathbf{E}_t = 0)$ ein, bei der einmal die Dichtematrix mit Pump- und Test-Feld ($\rho(\mathbf{E}_p, \mathbf{E}_t)$) und einmal nur mit dem Pump-Feld ($\mathbf{E}_p, \mathbf{E}_t = 0$) propagiert wird. In einem Pump-Test-Experiment, in dem möglicherweise Pump- und Test-Strahl aus unterschiedlichen Richtungen kommen, sollte der Detektor nur den Teil der Polarisierung messen, der in die Richtung des Test-Strahls läuft. Neben dem Pump-Strahl kann es aber noch verschiedene gemischte Signale in verschiedene räumliche Richtungen geben. Es ist bekannt, wie man diese Beiträge berücksichtigen kann ([SM95], [SSD95]). Wir werden in dieser Arbeit die Pump-Test-Signale bezüglich der gemischten Beiträge nicht korrigieren, da bereits in [SSD95] gezeigt wurde, daß diese klein sind.

Für ein dünnes Medium gewinnt man dann folgende lineare Relation für die relative Transmission (siehe Anhang D)

$$\frac{\Delta T}{T_0}(\tau_D; \lambda_p, \lambda_t) \sim -\Delta S(\tau_D; \lambda_p, \lambda_t) . \quad (5.10)$$

Diese Relation ermöglicht den direkten Vergleich von experimentellen Daten und aus einem theoretischen Modell hervorgegangenen simulierten Werten. Dabei wird das zeitlich und spektral aufgelöste Transmissionsspektrum punktweise für jede Verzögerungszeit berechnet, im Falle integrierter Detektion auch für jede Wellenlänge des Teststrahls. Bei der Berechnung spektral aufgelöster Signale geht man so vor, daß für feste Pump- und feste Test-Strahl-Wellenlänge bei einer bestimmten Verzögerungszeit die Fourier-Transformierte der Polarisierung bestimmt wird, mit welcher man dann das spektral aufgelöste Transmissionssignal erhält.

5.3. Dichtematrixgleichungen

Um die relative Transmission, Gleichung 5.10, sowie die in Abschnitt 3.6 betrachteten Observablen berechnen zu können, müssen die Dichtematrixgleichungen für die Darstellung der Dichtematrix in den Elektron–Schwingungs–Zuständen $\rho_{\mu\nu}(t)$ numerisch gelöst werden. Die entsprechenden Gleichungen wurden in Abschnitt 3.5 bereits formuliert. Dabei soll in diesem Kapitel von den Standard–Redfield–Gleichungen ausgegangen werden (Gleichungen 3.76 und 3.84, 3.85), Feld– und Zeitabhängigkeiten des Dissipations–Superoperators werden erst im nächsten Kapitel berücksichtigt werden. Die Bewegungsgleichungen lauten dann

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) = -i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) - i \sum_{\kappa} \left(\Omega_{\mu\kappa}(t) \rho_{\kappa\nu}(t) - \Omega_{\kappa\nu}(t) \rho_{\mu\kappa}(t) \right) - \sum_{\kappa, \lambda} R_{\mu\nu, \kappa\lambda} \rho_{\kappa\lambda}(t). \quad (5.11)$$

Dabei sind $\omega_{\mu\nu} = (E_{\mu} - E_{\nu})/\hbar$, mit $E_{\mu} = U_m^{(0)} + \hbar\omega_{vib}(M + 1/2)$, die molekularen Übergangsfrequenzen. Die Ankopplung an das Lichtfeld ist im Rahmen der Condon–Näherung gegeben durch

$$\begin{aligned} \hbar\Omega_{\mu\nu}(t) = & - \left(\delta_{m,g} \delta_{n,e} \mathbf{d}_{ge} \langle gM|eN \rangle + (g \leftrightarrow e) \right) \mathbf{E}_t(t) \cos \omega_t t - \\ & - \left(\delta_{m,g} \delta_{n,f} \mathbf{d}_{gf} \langle gM|fN \rangle + (g \leftrightarrow f) \right) \mathbf{E}_p(t) \cos \omega_p t. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Dipolerlaubte Übergänge sind dabei der S_0 – S_1 – sowie der S_0 – S_n –Übergang. Wenn man eine zufällige räumliche Verteilung der Übergangs–Dipolmomente annimmt, kann der vektorielle Charakter von \mathbf{d}_{ab} und den Feldamplituden vernachlässigt werden. Da die Einhüllenden von Pump– und Testfeld in den Experimenten sech^2 –Form besaßen, setzen wir für die Feldamplituden ($s = p, t$)

$$E_s = A_s \frac{1}{\pi \tau_s} \text{sech} \left(\frac{t - t_s}{\tau_s} \right). \quad (5.13)$$

(Dabei gilt für die Halbwertsbreite $\Delta\tau_s$ der Pulse der Zusammenhang $\Delta\tau_s = 1.763 \tau_s$). Um ein Maß für die Pump–Puls–Intensität zu haben, führen wir die Pulsfläche für einen senkrechten Übergang vom S_0 –Schwingungsgrundzustand zu einem angeregten S_n –Schwingungszustand ein

$$\alpha_{fg} \equiv \frac{2}{\hbar} d_{fg} A_p FCF(f, g), \quad (5.14)$$

wobei $FCF(f, g)$ das Franck–Condon–Überlapp–Integral für den senkrechten Übergang kennzeichnet. Wie gut bekannt ist, kann eine Besetzungsinversion mit einem sogenannten π –Puls erreicht werden, für welchen $\alpha_{fg} = \pi$ gilt. Für die numerischen Untersuchungen wurden die Pulsparameter wie im Experiment gewählt und sind in Tabelle 5.1 gegeben.

Im dissipativen Anteil ist der Redfield–Tensor wie in Gleichung 3.67 gegeben, wobei für die Dämpfungsmatrix dabei gilt (siehe Abschnitt 3.4)

$$\Gamma_{\mu\nu, \kappa\lambda}(\omega) = K_{\mu\nu} K_{\kappa\lambda} \gamma(\omega), \quad (5.15)$$

wobei gilt (Gleichung 2.28, Kapitel 2 und Gleichung 4.10, Kapitel 4)

$$K_{\mu\nu} = \langle \mu | \Delta Q_m | \nu \rangle, \quad (5.16)$$

$$C(\omega) \equiv \operatorname{Re} \gamma(\omega) = \pi J(\omega) (1 + n(\omega)) \quad (5.17)$$

wobei $n(\omega)$ die Bose–Einstein–Verteilung ist und J die in Abschnitt 4.1 eingeführte Spektraldichte der Reservoir–Oszillatoren.

Dabei wurde bereits jegliche Abhängigkeit der Spektraldichte vom elektronischen Zustand vernachlässigt. Eine allgemeinere Beschreibung wäre möglich, das Minimalmodell soll aber die kleinstmögliche Zahl von Parametern besitzen. Da das Modell einer Schwingungskordinate vorausgesetzt ist, muß nur die Größe $J(\omega_{vib})$ bekannt sein. Aber anstatt ein spezielles Modell für die Frequenzabhängigkeit zu betrachten, wird diese Größe hier als Parameter in die Rechnungen eingehen

$$G \equiv 2\pi J(\omega_{vib}). \quad (5.18)$$

Die entsprechende Schwingungs–Lebensdauer τ_μ des Niveaus μ war gegeben durch (siehe Gleichung 3.72)

$$\tau_\mu^{-1} = 2 \sum_\nu \Gamma_{\mu\nu, \nu\nu}(\omega_{\mu\nu}). \quad (5.19)$$

Für die bilineare Kopplung erhält man (siehe Anhang E)

$$\tau_\mu^{-1} = \{(1 + 2M)n(\omega_{vib}) + M\}G. \quad (5.20)$$

Weiterhin galt für die Dephasingzeit zwischen zwei Zuständen μ und ν (siehe Gleichung 3.73)

$$\tau_{\mu\nu}^{-1} = \frac{1}{2} (\tau_\mu^{-1} + \tau_\nu^{-1}), \quad (5.21)$$

Dieser Ausdruck enthält sowohl die elektronischen als auch die vibronischen Dephasingzeiten für verschiedene respektive gleiche Quantenzahlen m und n . Für den Übergang vom Schwingungsgrundzustand des S_0 -Zustandes zum Schwingungsgrundzustand des S_n -Zustandes (oder S_1 -Zustandes) (0–0–Übergang) erhält man $\tau_{f0,g0}^{-1} = 2n(\omega_{vib})G$. Für tiefe Temperaturen kann dies in einer großen Dephasingzeit resultieren. Es ist gut bekannt, wie man diese Beschränkung umgehen kann, die durch die bilineare System–Umgebungs–Kopplung bedingt ist ([JFF92], [JF95]). Berücksichtigt man in Gleichung 2.28, Kapitel 2, einen zu ΔQ_m^2 proportionalen Beitrag, so kann man eine sogenannte reine Dephasingrate erhalten, die elastische Streuprozesse berücksichtigt. Diese Prozesse treten aber nur im Falle einer Spektraldichte auf, die für die Frequenz Null einen nichtverschwindenden Beitrag liefert. In diesem Fall erhält man für den 0–0–Übergang (siehe Anhang E)

$$(\tau_{f0,g0}^{(RD)})^{-1} = \pi \hat{J}(0) \quad (5.22)$$

mit einer Spektraldichte \hat{J} , die verschieden ist von J , welche für das bilineare Kopplungsmodell eingeführt wurde. $\hat{J}(0)$ kann von Null verschieden sein, falls im Reservoir eine statische Unordnung existiert, was für Lösungsmittel der Fall sein kann.

Im betrachteten Fall einer Erweiterung der bilinearen Kopplung auf quadratische Beiträge in der Schwingungskordinate werden die Dephasing- und Relaxationsrate unabhängig voneinander, man erhält dann

$$\tau_{\mu\nu}^{-1} = \frac{1}{2} (\tau_{\mu}^{-1} + \tau_{\nu}^{-1}) + (\tau_{\mu\nu}^{(RD)})^{-1}. \quad (5.23)$$

Wie man der Gleichung E.24 (Anhang E) entnimmt, ist es notwendig, die Abhängigkeit der Kopplungsparameter l_m vom elektronischen Zustand zu berücksichtigen, um auch die $(|f0\rangle \rightarrow |g0\rangle)$ - und $(|e0\rangle \rightarrow |g0\rangle)$ -Beiträge mit einzuschließen. Man erhält daher drei neue Kopplungsparameter $\hat{J} \cdot l_m^2$ ($m = g, e, f$). Dadurch bedingt würde die Zahl der Anpassungsparameter weiter ansteigen, was angesichts der geforderten Einfachheit des Modells nicht wünschenswert ist. Zwei-Quanten-Relaxationsprozesse sowie reine Dephasing-Prozesse wurden daher in der Simulation nicht berücksichtigt.

5.4. Anpassung des Minimalmodells an das Experiment

5.4.1. Berechnung des gepumpten Transmissions-Spektrums

Das Transmissionsspektrum des Test-Strahls kann auf zwei verschiedene Weisen berechnet werden. Einmal, indem direkt das dispersierte Signal 5.9 verwendet wird, oder indem die Trägerfrequenz des Test-Strahls geändert wird. Die letzte Methode ist gut anwendbar, falls die Pulsdauer des Test-Strahls nicht zu kurz ist, d.h. wenn die spektrale Breite klein im Vergleich zum gesamten relevanten Frequenz-Bereich ist. Bei einem 20 fs-Puls, der eine energetische Breite von 200 meV hat, sollte diese Voraussetzung in guter Näherung gegeben sein. Die Pulsparameter finden sich in Tabelle 5.1. Daher werden wir hier die zweite Methode verwenden und das integrierte Pump-Test-Signal aus Gleichung 5.8 für verschiedene Wellenlängen und Delay-Zeiten zwischen -50 und 50 fs berechnen.

| Pulsgröße | Pump (s=p) | Test (s=t) |
|---------------------------------|------------|------------|
| Zentrum von λ [nm] | 425 | 850 |
| Bandbreite $\Delta\lambda$ [nm] | 6 | 38 |
| FWHM $\Delta\tau_s$ [fs] | 30 | 20 |

Tabelle 5.1.: Parameter für Pump- und Test-Feld. Die Werte für die Bandbreiten wurden aus der Beziehung $\Delta\tau_s \Delta\nu = 0.315$ gewonnen, die für sech²-Pulse gilt ([SKWH80]).

Die verschiedenen Parameter des benutzten Modells (Tabelle 5.2, Abbildung 5.6) wurden durch eine Anpassungsrechnung an (i) das stationäre Spektrum der linearen Test-Strahl Absorption und an (ii) das ultraschnelle Pump-Test-Spektrum im relevanten Wellenlängenbereich bestimmt. Das Ergebnis der Anpassung ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen

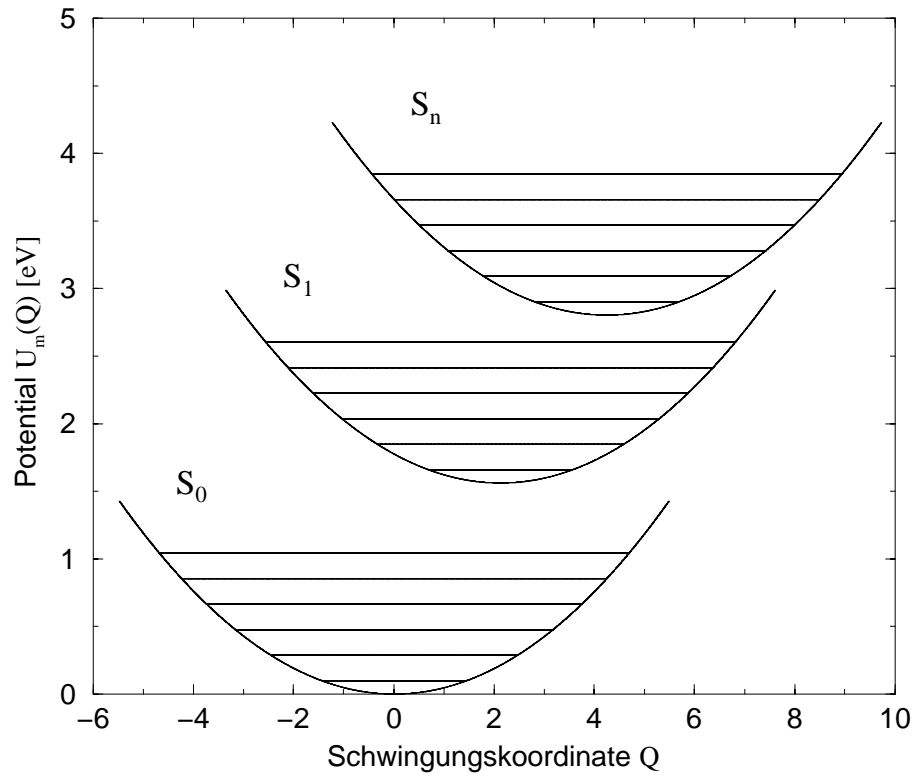


Abbildung 5.6.: Elektronische Singulett-Zustände S_0 , S_1 , und S_n , aufgetragen über der dimensionlosen Schwingungskordinate entsprechend den Parametern aus Tabelle 5.2

Ergebnissen (siehe Abbildung 5.7).

| Potentialflächenparameter | S_0 | S_1 | S_n |
|--|-------|-------|-------|
| Koordinatenursprung $Q^{(0)}$ | 0 | + 2.1 | + 4.2 |
| Potentialwert $U_m^{(0)}$ [eV] | 0 | 1.56 | 2.8 |
| Schwingungsenergie $\hbar\omega_{vib}$ [meV] | 190 | 190 | 190 |

Tabelle 5.2.: Werte für die Potentialflächen, erhalten aus der Anpassung an das experimentelle Transmissionspektrum aus [HAR⁺95]

Es soll nun detailliert darauf eingegangen werden, wie diese Parameter gewonnen wurden. Zunächst wurde Information aus dem linearen Absorptionsspektrum für den S_0 – S_1 –Übergang benutzt. Die maximale Absorption erfolgt bei 790 nm, was einer Energie von 1.57 eV entspricht. Als erste Näherung wurde angenommen, daß der energetische Abstand zwischen dem Grund- und dem ersten angeregten Zustand in dieser Größenordnung liegt (dies ist natürlich

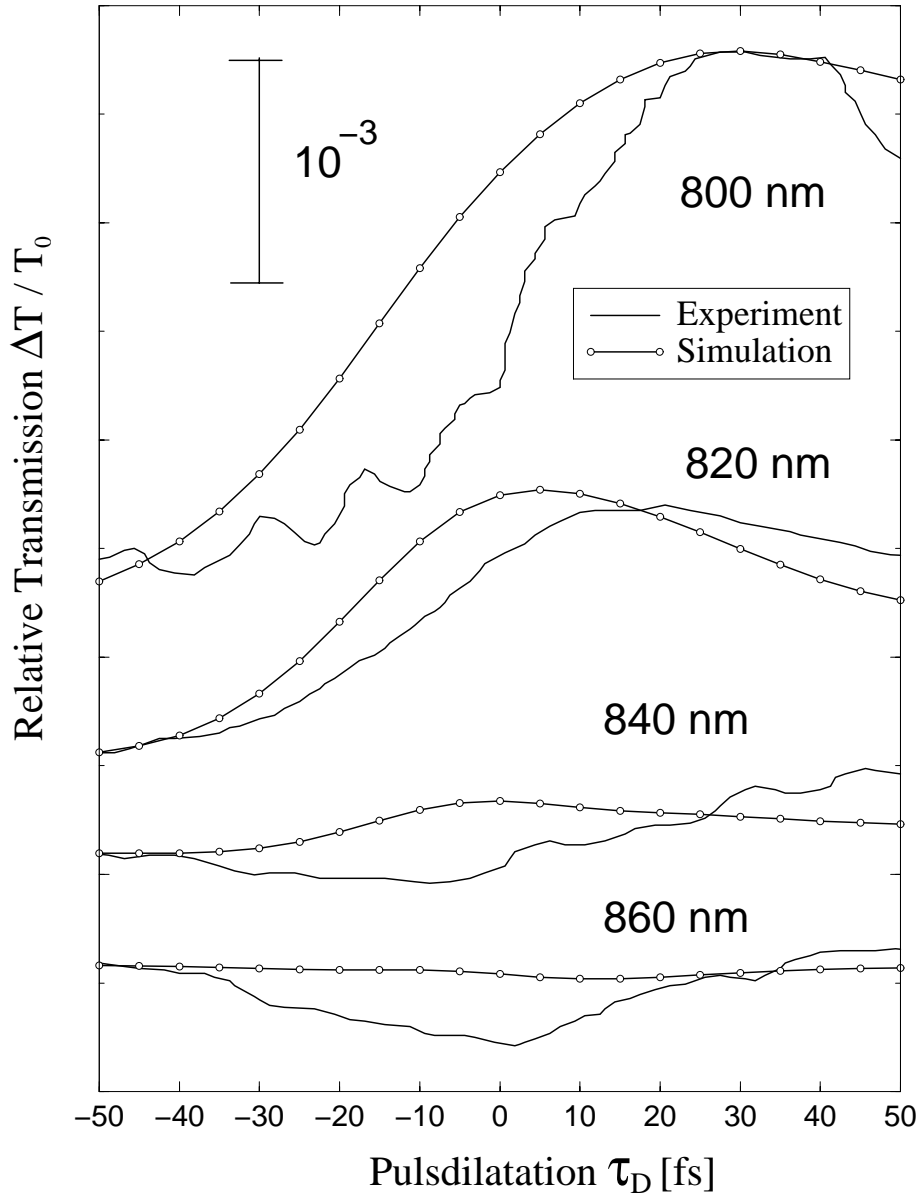


Abbildung 5.7.: Zeitlich und spektral aufgelöstes gepumptes Transmissionspektrum, berechnet nach Gleichung 5.10, sowie experimentelle Daten gemäß den Arbeiten [HAR⁺95], [AHW⁺96]

eine grobe Näherung, da die Potentialflächen gegeneinander verschoben sind). Zweitens erlaubt die Stokes-Verschiebung ΔE_S von etwa 60 meV eine Abschätzung der relativen Koordinatenverschiebung $\Delta Q_{eg} = Q_e^{(0)} - Q_g^{(0)}$ der Potentialfläche des ersten Singulett-Zustandes zum Grundzustand vermöge der Beziehung $|\Delta Q_{eg}| = \sqrt{2 \Delta E_S / \hbar \omega_{vib}}$. Das Vorzeichen kann aus der Stokes-Verschiebung nicht ermittelt werden. Die Diskussion in Abschnitt 5.1 legt es jedoch nahe, eine Anordnung der Potentialflächen wie in Abbildung 5.6 zu betrachten (siehe auch die Diskussion in Abschnitt 5.4.2). Der Wert der Schwingungsenergie der effektiven Mode kann gewonnen werden, indem man eine mittlere Frequenz aus Raman-Messungen wählt (siehe [AHW⁺96], Abbildung

5.5 sowie nachstehende Diskussion). Für diesen Wert kann man Grenzen von 1000 bis 2000 Wellenzahlen (cm^{-1}) angeben, was einer Schwingungsenergie zwischen 120 und 250 meV entspricht. Gleichzeitig hat man zu berücksichtigen, daß der Wert der relativen Koordinatenverschiebung das Auftreten des negativen Transmissionssignals um $\tau_D = 0$ für 840 nm bestimmt.

Da der S_n -Zustand unbekannt ist, wurde in folgender Weise vorgegangen. Der energetische Abstand zwischen S_n und dem Grundzustand S_0 wurde in der Größenordnung der Pump-Frequenz (425 nm) bestimmt. Die relative Koordinatenverschiebung ΔQ_{fg} wurde so gewählt, daß ein merklicher Anteil an Besetzungswahrscheinlichkeit aus dem S_n -Zustand in den Grundzustand zurücktransportiert wird (siehe auch Diskussion in 5.4.2). Die Parameter wurden in der folgenden Weise optimiert. Wir starten mit einem anfänglichen Schätzwert für die Schwingungsenergie (innerhalb der diskutierten Grenzen) und legen die Koordinatenverschiebung so fest, daß der Franck-Condon-Überlapp für die Zustände $|g, M = 1\rangle$ und $|e, M = 0\rangle$ hinreichend groß ist. Dadurch wird gewährleistet, daß der negative Beitrag in der Umgebung der Pulsdilatation 0 bei 840 nm widergegeben wird. Der negative Beitrag in der Simulation könnte vergrößert werden, wenn man sich auf den Bereich größerer Wellenlängen konzentriert. Da wir aber den Bereich für den Hauptbeitrag um 800 nm gut anpassen wollten, bleibt der negative Beitrag in dieser Anpassung klein. Dies ist bedingt durch die Tatsache, daß der gesamte Spektralbereich nicht optimal an die experimentellen Daten angepaßt werden konnte, die richtige Tendenz ist jedoch deutlich erkennbar. Zusätzlich mußte die relative Koordinatenverschiebung ΔQ_{fg} groß genug gewählt werden, um den Transfer von Besetzungswahrscheinlichkeit in die angeregten Zustände von S_0 sicherzustellen, insbesondere in den ersten angeregten Schwingungszustand. Bei diesem Vorgehen wurde das simulierte Pump-Test-Spektrum mit den experimentellen Daten verglichen. Das beschriebene Anpassungsverfahren zeigt, daß ein guter Schätzwert für die Schwingungsenergie entscheidend ist. Neben dem Schätzwert aus Raman-Messungen gibt auch das spektral-zeitlich aufgelöste Transmissionsspektrum für positive τ_D und eine Wellenlänge von 800 nm einen weiteren Hinweis. Für positive τ_D wurde ein kleines oszillatorisches Signal mit einer Periode von etwa 20 fs beobachtet, was einer Energie von 200 meV entspricht. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der Abschätzung aus den Raman-Messungen. Man beobachtet nun, daß der oszillatorische Anteil für positive τ_D in Beziehung zum dynamischen Loch im Grundzustand gesetzt werden kann, was man aus der Diskussion in Abschnitt 5.4.2 erwarten kann. Die Bewegung dieses dynamischen Loches erlaubt, die relative Position der Potentialfläche zu bestimmen, was im nächsten Abschnitt genauer besprochen werden wird.

Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wurde erreicht für einen Wert der Schwingungsenergie von 190 meV, was einer Schwingungsperiode von 22 fs entspricht. Für die Pulsfläche, Gleichung 5.14, wurde der Wert 3.0 gewählt, also fast ein π -Puls (siehe auch Diskussion in Abschnitt 5.4.3). Die anderen Parameter wurden in oben beschriebener Weise festgelegt und sind in Tabelle 5.2 gegeben. Die Stärke der System-Reservoir-Kopplung $\hbar G$ wurde zu 30 meV bestimmt. Ein kleinerer Wert würde in einer zu schwachen Dämpfung der Oszillation

resultieren, ein größerer in einem vollständigen Verschwinden. In allen Rechnungen kann praktisch $n(\omega_{vib}, T) \approx 0$ gesetzt werden, da $\hbar\omega_{vib} \gg k_B T$ gilt. Die resultierende Verbreiterung der Schwingungsniveaus ist daher nach Gleichung 5.20 gegeben durch $\hbar\tau_{mM}^{-1} = M \cdot 30 \text{ meV}$. Diese Werte bleiben klein im Vergleich zum Abstand der Niveaus. Daher kann man schlußfolgern, daß die System-Reservoir-Kopplung tatsächlich klein und der auf der Quanten-Master-Gleichung beruhende Zugang gut anwendbar ist. Obwohl eine solche Aussage möglich ist, erscheinen die Schwingungs-Relaxationszeiten ungewöhnlich klein. Man hat aber zu beachten, daß solche kurzen Schwingungs-Lebensdauern nicht überraschend sind. Sie bilden die Umverteilung der Anregungsenergie, die in einem Mehr-Moden-Modell (Schwingungsrelaxation) enthalten ist, auf die Dissipation der Anregungsenergie in das thermische Reservoir ab. Da das Reservoir sowohl aus intermolekularen (Lösungsmittel-) Schwingungen als auch aus hochfrequenten intramolekularen Schwingungen besteht, kann die energetische Umverteilung ultraschnell werden. Die Größenordnung der Schwingungslebensdauern sind bekannt aus Mehr-Moden-Rechnungen (siehe z.B. [SD89], [SDK90], [KWPD94], [SD94]). In diesen Betrachtungen wird die Anregungsenergie, die in einer einzelnen Mode enthalten ist (z.B. nach einem optischen Übergang), zwischen den anderen Moden auf einer Zeitskala von 10 fs umverteilt.

Da sehr wenig über die Topologie der Potentialflächen bekannt ist, macht es keinen Sinn, eine perfekte Übereinstimmung mit dem Experiment erreichen zu wollen. Insbesondere auch vor dem Hintergrund der Aussage, daß es durchaus denkbar ist, daß der erhaltene Satz von molekularen Parametern nicht eindeutig ist. Es könnte sein, daß andere Parameter existieren, die das Spektrum in ähnlicher Weise gut wiedergeben. Es wäre daher vor weiteren Anpassungsrechnungen wünschenswert, mehr Information über die molekularen Größen aus anderen Messungen oder Rechnungen zu besitzen.

Als Ergebnis läßt sich jedoch festhalten, daß im Rahmen des verwendeten *Minimal-Modells* die charakteristischen Beiträge zum gemessenen Transmissionsignal reproduziert und verstanden werden können: (i) ein kohärentes (z.T. oszillatorisches) Signal für $\tau_D = 0$ sowie (ii) ein stufenförmiger Anstieg der Transmission auf einer 100 fs-Zeitskala. Die Amplitude und das Vorzeichen der Transmissionbeiträge ändern sich signifikant mit der Test-Strahl-Wellenlänge, was die raumzeitliche Bewegung des dynamischen Loches widerspiegelt. Für eine Wellenlänge um 800 nm beobachtet man einen plötzlichen Anstieg der Transmission aufgrund der Entleerung des Schwingungsgrundzustandes ($M=0$) im elektronischen Grundzustand. Für Wellenlängen um 840 nm spiegelt der Teststrahl im wesentlichen die Besetzung des ersten angeregten Schwingungszustandes wider. Verglichen mit dem linearen Fall ist die Besetzung größer durch die Pump-Puls-induzierte stimulierte Emission aus dem S_n -Zustand. Das Resultat ist der negative Beitrag zum Transmissionsignal um $\tau_D = 0$. Für eine größere Pulsdilatation ist die Relaxation in den Schwingungsgrundzustand abgeklungen und die Besetzung erreicht einen Wert, den sie vor der Anregung hatte. Daher nähert sich das Transmissionsignal dem Wert 0 an.

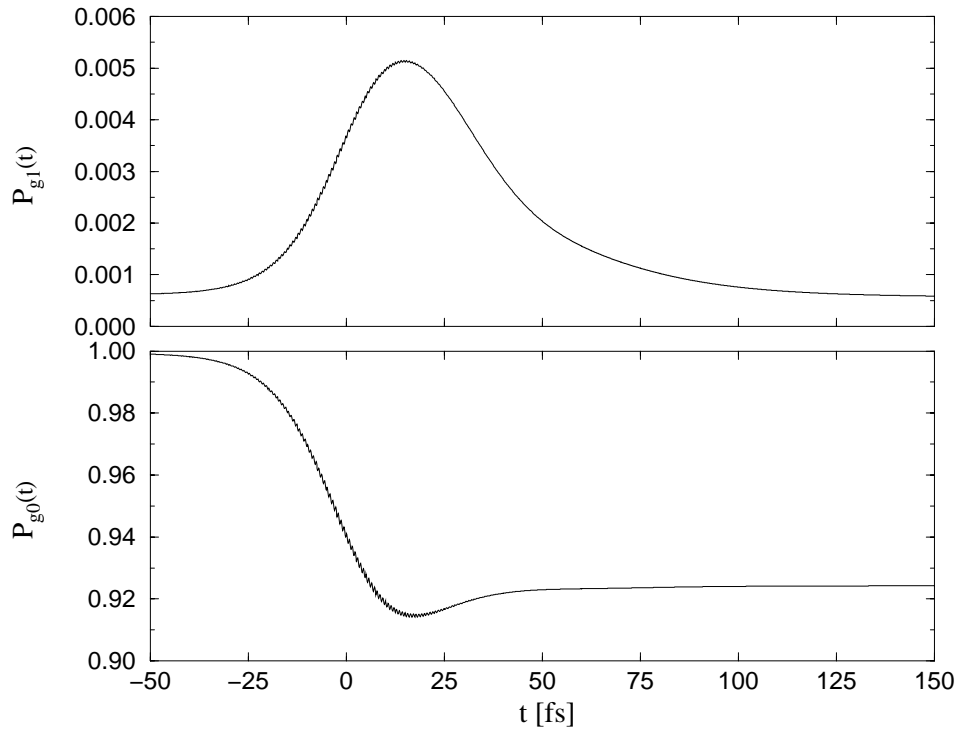


Abbildung 5.8.: Zeitentwicklung der Schwingungsbesetzungen $P_{gM}(M = 0, 1)$ im elektronischen Grundzustand S_0 . Zentrum des Pump-Pulses bei 0.

5.4.2. Zeitabhängige Besetzung der Schwingungsniveaus

Nachdem die notwendigen Parameter zur Spezifizierung des Minimalmodells durch die im letzten Abschnitt beschriebene Anpassungsprozedur festgelegt worden sind, betrachten wir nun genauer die molekulare Dynamik unter dem Einfluß des starken Pump-Pulses. Um die interne Schwingungsbewegung zu berechnen, kann man im Rahmen der Darstellung in den Elektron-Schwingungs-Zuständen die Besetzungswahrscheinlichkeiten

$$P_{mM}(t) = \rho_{mM,mM}(t) \quad (5.24)$$

für den elektronischen Grundzustand S_0 sowie für den angeregten Zustand S_n bestimmen. Diese Größe ist nützlich, um die molekulare Struktur der Spektren zu verstehen, wie im letzten Abschnitt diskutiert. Die Ergebnisse der numerischen Lösung der Dichtematrixgleichungen sind in den Abbildungen 5.8, 5.9 gezeigt. Die anfängliche Verteilung war eine kanonische Verteilung über die Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes ($\rho_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \delta_{mg} Z^{-1} \exp -E_\mu/kT$).

Bevor eine merkliche Anregung durch den Pump-Puls erfolgt ($t \ll 0$), erkennt man eine entsprechend der kanonischen Verteilung gegebene Besetzung im elektronischen Grundzustand (Abbildung 5.8). Wenn der Pump-Puls zu wirken beginnt ($t \approx 0$), erfolgt ein Transfer an Besetzungswahrscheinlichkeit aus den Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes S_0 zu angeregten Schwingungsniveaus in der elektronischen Potentialfläche S_n . Für die betrachtete

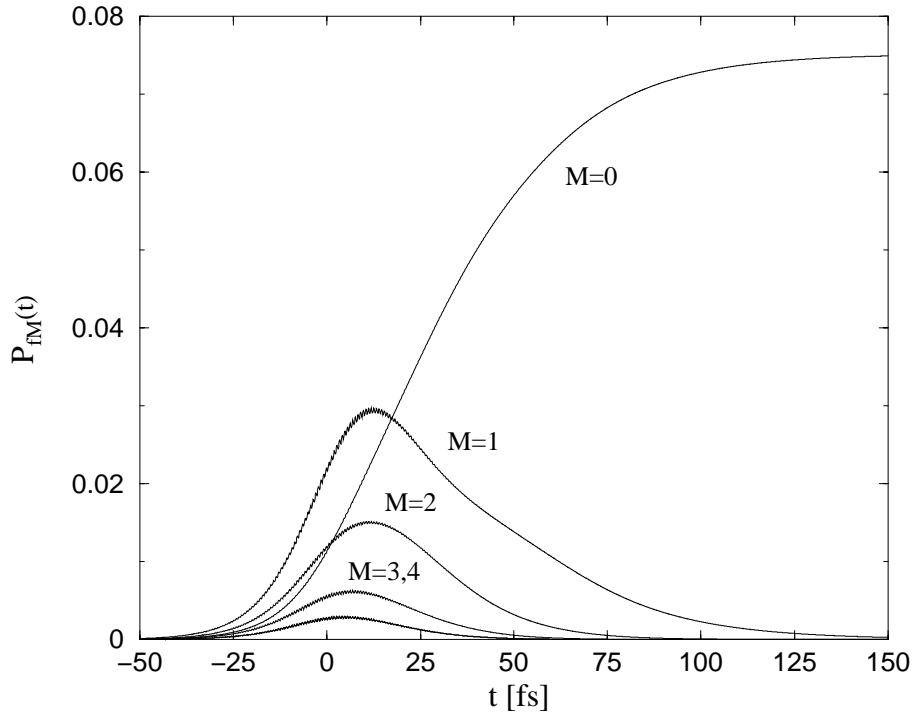


Abbildung 5.9.: Zeitentwicklung der Schwingungsbesetzungen $P_{fM}(M = 0, 1, 2, 3, 4)$ im elektronisch angeregten Zustand S_n . Zentrum des Pump-Pulses bei 0.

Parameterkonstellation beobachtet man merkliche Franck–Condon–Übergänge bis zum vierten vibronischen Niveau ($M=4$). Durch die spektrale Breite des 30 fs–Pump-Pulses werden benachbarte Schwingungszustände besetzt. Insbesondere ist diese spektrale Breite auch dafür verantwortlich, daß nur etwa zehn Prozent der Besetzung transferiert wird, obwohl der Pulsflächenwert fast einer π –Puls–Bedingung entspricht. In einem Zeitintervall von etwa 100 fs beobachtet man Schwingungsrelaxation in tiefer liegende Schwingungszustände ($0 < t < 100$ fs), siehe Abbildung 5.9. Diese Besetzungs–Verteilung über die Schwingungszustände des S_n –Zustandes wird in den elektronischen Grundzustand durch stimulierte Rekombination zurückprojiziert. Als Konsequenz werden der ursprünglich besetzte Schwingungsgrundzustand sowie höher liegende Zustände besetzt ($0 < t < 50$ fs, siehe Abbildung 5.8).

Es soll nun untersucht werden, wie sich die feld–induzierte Umverteilung der Niveau–Besetzungen im elektronischen Grundzustand in der Zeitabhängigkeit der Schwingungswellenfunktion widerspiegelt. Da eine dissipative Dynamik vorliegt, müssen wir direkt die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_g(Q)$ der Schwingungskordinate berechnen (im dissipationfreien Fall ist dies das Quadrat der Schwingungswellenfunktion). Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung ist gegeben durch

$$P_g(Q, t) = \langle Q | \rho_{gg}(t) | Q \rangle \quad (5.25)$$

$$= \sum_{M,N} \langle Q | gM \rangle \langle gN | Q \rangle \rho_{gM,gN}(t) . \quad (5.26)$$

Betrachtet man die im Zuge der numerischen Berechnung gewonnenen Ergebnisse aus Abbildung 5.10, so beobachtet man die Bildung des dynamischen Loches. Diese sich bewegende Mulde in der Wahrscheinlichkeitsverteilung wird durch den starken Pump-Puls erzeugt, was zu einer Besetzung angeregter Schwingungszustände, die Knoten in ihrer Wellenfunktion haben, führt ([BBRK94a]). Dieses dynamische Loch oszilliert mit einer durch die Schwingungsenergie bestimmten Periode. Diese raumzeitlichen Oszillationen werden gedämpft durch die Ankopplung an die Umgebung. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, haben wir P_g für schwächere Dissipation und eine kürzere Pulsdauer berechnet, siehe Abbildung 5.10. Die anfängliche Position des dynamischen Loches ist bestimmt durch die relative Verschiebung der Minima des S_0 - und des S_n -Zustandes. Die resultierende Bewegung des dynamischen Loches kann je nach der relativen Lage der Potentialflächen zur rechten oder linken Seite des Koordinatenursprunges gelenkt werden, was man durch die schwachen Test-Pulse bei verschiedenen Wellenlängen abtesten kann. Wählt man die relative Verschiebung zwischen dem S_n - und dem S_0 -Zustand positiv, so entsteht die Frage, welches Vorzeichen die Verschiebung zwischen S_1 und S_0 besitzen soll. Aus der Betrachtung der Abbildung 5.10 und dem experimentellen Transmissionspektrum kann man schließen, daß die Verschiebung zwischen S_1 und S_0 positiv sein muß. Die Begründung ist, daß der Transmissionsbeitrag für Wellenlängen um 800 nm nicht sofort für verschwindende Pulsdilatation auftritt, sondern etwas verspätet bei 25 fs. Im Zuge der Anpassung konnte man beobachten, daß der Transmissionsbeitrag früher auftritt, wenn die Verschiebung negativ ist. Die qualitative Diskussion in Abschnitt 5.1 wird daher durch die numerischen Untersuchungen unterstützt.

5.4.3. Vergleich mit der $\chi^{(3)}$ -Störungstheorie

Da der Pump-Puls in nicht-störungstheoretischer Weise berücksichtigt wurde, ist es von Interesse, eine quantitative Beziehung zwischen dem hier verwendeten Zugang und der Standard-Behandlung im Rahmen der $\chi^{(3)}$ -Störungstheorie (siehe z.B. [Muk90], [Muk95]) aufzustellen. In dieser Beschreibung erwartet man eine lineare Änderung der gesamten elektronischen Besetzung in Abhängigkeit von der Pump-Feld-Intensität. Um zu untersuchen, ob dieser Bereich vorliegt, wurde die gesamte elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit P_f für den S_n -Zustand nach Wirkung des Pump-Pulses,

$$P_f(t \gg t_p) = \sum_M P_{f,M}(t \gg t_p), \quad (5.27)$$

in Abhängigkeit von der Intensität berechnet. Die in Abbildung 5.11 gezeigten Resultate wurden für die gleichen Pump-Puls-Parameter wie vorher erhalten (siehe Tabelle 5.1), außer, daß der Pulsflächenwert als Maß für die Pulsintensität variiert wurde. Für den Wert $\alpha_{fg}^2 = 9.0$ der besten Anpassung beobachtet man eine Abweichung von etwa zehn Prozent vom linearen Bereich. Das Ergebnis zeigt daher, daß für die Anpassung an das Experiment die Verwendung der störungstheoretischen $\chi^{(3)}$ -Ausdrücke mit einem merklichen Fehler behaftet ist.

Im Zuge der numerischen Rechnungen hat sich gezeigt, daß Pulsintensitäten mit einem Wert

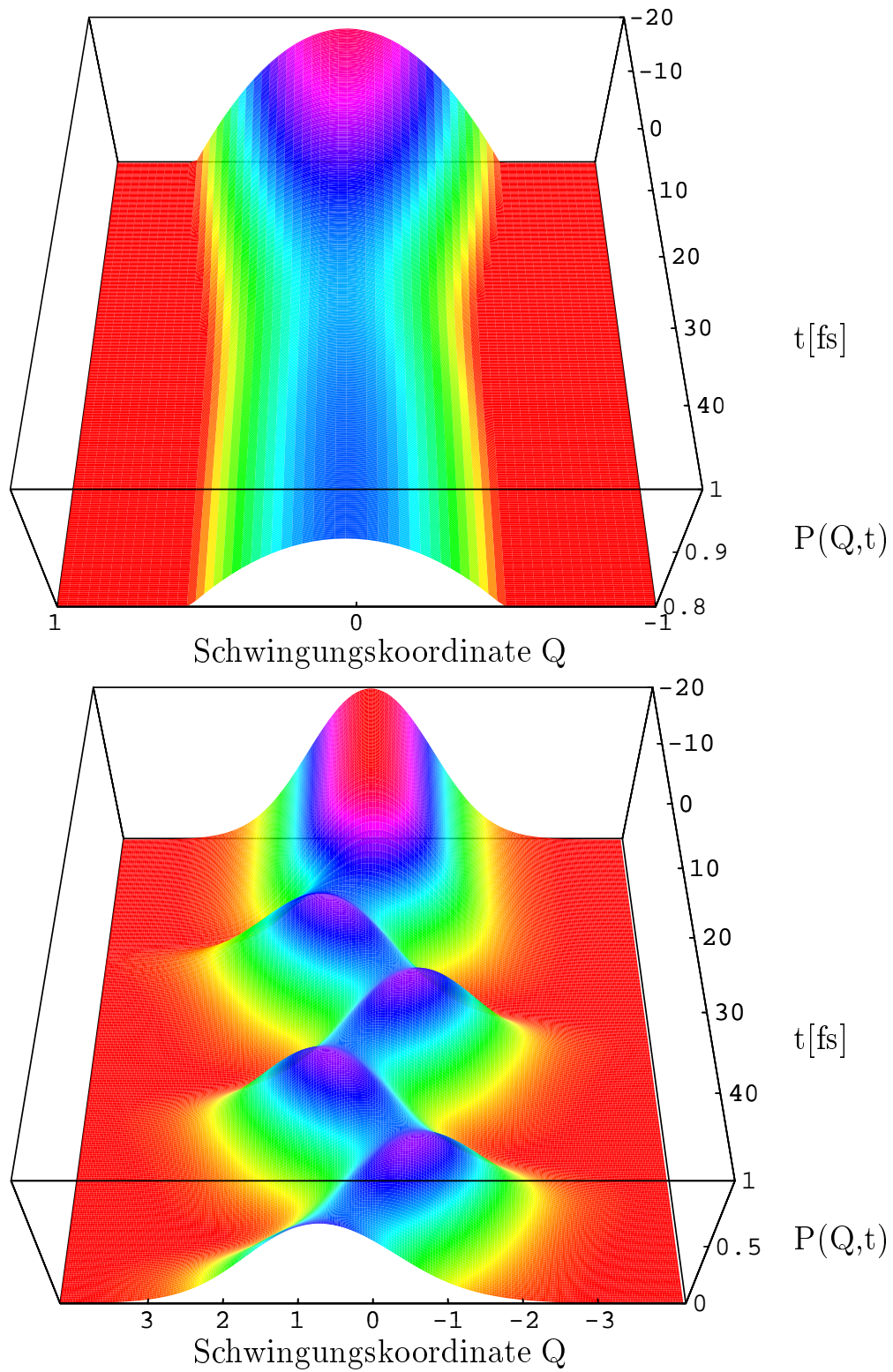


Abbildung 5.10.: Wellenpaketdynamik im elektronischen Grundzustand. Obere Abbildung: Parameter wie in den Tabellen 5.1 und 5.2, untere Abbildung: Schwache Dissipation $\hbar G = 1$ meV und kurzer Puls $\Delta\tau_p = 5$ fs. Bereiche gleicher Graustufen entsprechen Bereichen gleicher Wahrscheinlichkeit.

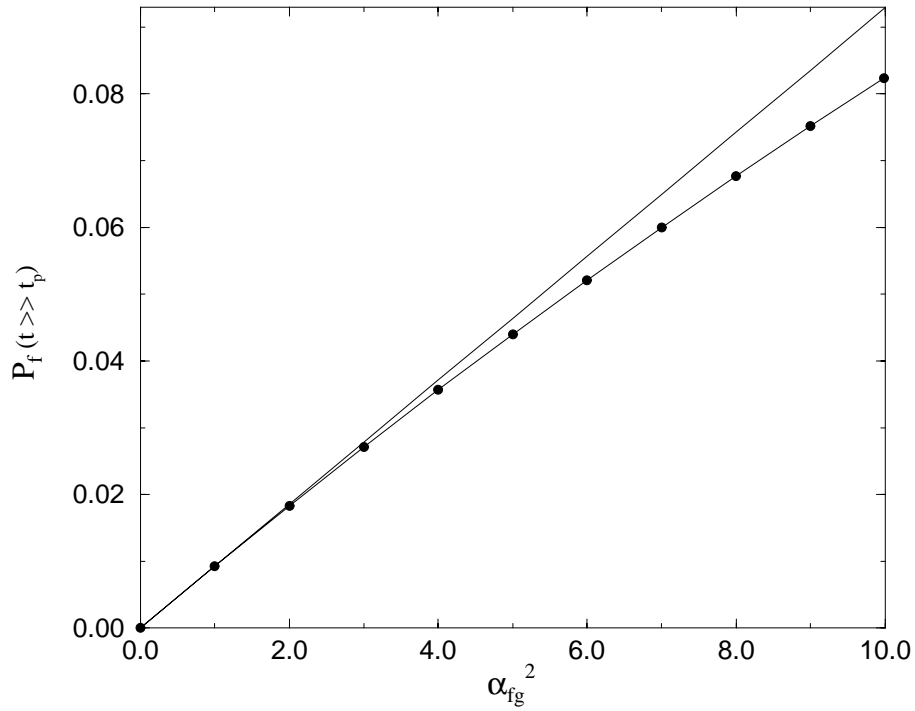


Abbildung 5.11.: Gesamte elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit P_f im S_n -Zustand nach Wirkung des Pump-Pulses, aufgetragen über dem Quadrat der Pulsfläche α_{fg} , definiert in Gleichung 5.14. (In Abb. 5.10 war $\alpha_{fg} = 3.0$.)

kleiner als $\alpha_{fg} = 3.0$ die Erzeugung des dynamischen Loches nicht ausreichend ermöglichen würden. In diesem Falle könnte man die experimentellen Spektren nicht reproduzieren.

5.4.4. Diskussion

Es soll nun kurz das Ergebnis des betrachteten Minimalmodells und seine möglichen Erweiterungen betrachtet werden. Wir hatten gesehen, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment recht zufriedenstellend ist, trotz der Tatsache, daß wir ungewöhnlich kurze Relaxations- und Dephasing-Zeiten (die voneinander abhängen, da die System-Umgebungs-Kopplung bilinear ist) eingeführt haben. Wenn die Schwingungsmode, die hier eine Effektivmode darstellt, eine direkte physikalische Bedeutung hätte (z.B. als Schwingungsmode einer Bindung), so wären die Ergebnisse fragwürdig, da keine Badmode bekannt ist, die Schwingungsenergie in wenigen Femtosekunden absorbieren kann. Es sei daher hier erneut betont, daß die Schwingungsmode nicht in einer direkten physikalischen Weise interpretiert werden kann, es handelt sich um eine *gemittelte* Mode aus der Mannigfaltigkeit aller Schwingungsmoden.

Man kann an zwei mögliche Lösungen zur Überwindung der kurzen Relaxations- und Dephasing-Zeiten denken. Eine Möglichkeit wäre, weitere Schwingungsmoden zu berücksichtigen. Wie in [KRM96], [RVMK96], [RKVM96] bereits demonstriert, ist eine Dichtematrixbeschreibung mit zwei unabhängigen Moden problemlos möglich. Eine weitere Alternative ist die bereits in den Abschnitten 2.3.2 und 5.3 erwähnte Berücksichtigung quadratischer Beiträge der Schwingungs-

koordinate in der System–Umgebungskopplung (siehe auch Anhang E, [JFF92], [KMS94]). In diesem Fall kann der Dephasing–Prozeß länger dauern, auch wenn die Schwingungsrelaxation schnell ist. Nachteil bei diesem Vorgehen ist aber, wie bereits erwähnt, daß drei neue Anpassungsparameter eingeführt werden müssen.

Es soll noch einmal genauer auf die kohärenten Oszillationen im gemessenen Spektrum eingegangen werden. Zunächst muß die triviale Bemerkung gemacht werden, daß am Anfang der experimentellen Untersuchungen ([HAR⁺95]) nicht klar war, ob die beobachteten Ausschläge im Spektrum eine physikalische Ursache hatten, oder ob es sich um Signal–Rauschen im Rahmen der Meßgenauigkeit handelte ([Ash97]). In einer zweiten Untersuchung wurde dann davon ausgegangen, daß es sich tatsächlich um kohärente Oszillationen handelt ([AHW⁺96]).

Bei der Diskussion der oszillatorischen Beiträge hat man die Beiträge zu positiven und negativen Pulsdilatationen zu unterscheiden. Für negative τ_D kann nicht von der molekularen Antwort des Systems ausgegangen werden, da der Pump–Puls noch keine Schwingung auslösen konnte. Vielmehr kann man diese Beiträge wie folgt verstehen ([Cha96], [Cha97]). Für negative Pulsdilatation findet eine Wechselwirkung des Testpulses mit dem Molekül statt, diese läßt das Molekül in einem kohärenten (Superpositions–)Zustand. Später wirkt der Pump–Puls und es tritt eine zweimalige Wechselwirkung mit dem System auf: nach der ersten Wechselwirkung² mit dem Pump–Puls wird das Molekül in einen Besetzungszustand gebracht (Grundzustand oder angeregter Zustand) und nach der zweiten Wechselwirkung wird eine Polarisation dritter Ordnung erzeugt, dessen Wellenvektor parallel zum Testpuls liegt. Diese Polarisation erzeugt das Signalfeld, welches sich in Richtung des Testpulses ausbreitet. Wenn die negative Delayzeit hinreichend groß ist, dann wirkt dieses Feld verzögert im Vergleich zum Testfeld, d.h. es gibt keine zeitliche Überschneidung zwischen den Feldern. Die Intensität (und Energie) des Signalfeldes ist viel schwächer als die des Test–Pulses und daher nur sehr schwer durch ein integriertes Detektionsverfahren zu messen. Bei spektraler Signalauflösung dagegen wird ein zeitlicher Überlapp dadurch möglich, daß der Testpuls im Monochromator oder Interferenzfilter gestreckt wird (er wird zeitlich rückwärts gedehnt). Die resultierende Interferenz des starken Pump–Pulses und des schwachen Signalfeldes kann dann im Detektor leicht gemessen werden. Der beschriebene Prozeß wird auch als gestörter freier Induktionszerfall (*perturbed free induction decay*) bezeichnet.

Da wir bei den Simulationsrechnungen von einem integriertem Detektorsignal ausgegangen sind, sind die oszillatorischen Beiträge für negative Verzögerungszeiten in dieser Beschreibung prinzipiell nicht enthalten. Die oszillatorische Komponente für positive Verzögerungszeiten hingegen macht sich aufgrund der starken Dämpfung kaum bemerkbar.

²Sprachgebrauch der $\chi^{(3)}$ –störungstheoretischen Beschreibung.

5.5. Einfluß von interner Konversion (IC)

Zur Untersuchung für längere Zeitskalen wird das Minimalmodell nicht ausreichend sein, da bisher keine Prozesse interner Konversion betrachtet wurden, die dafür verantwortlich sind, daß die Emission aus dem S_1 -Zustand auf einer Zeitskala von etwa einer Pikosekunde erfolgt. Das Transmissions-Langzeitverhalten erfordert daher eine Erweiterung des Minimalmodells.

Bisher enthielt der molekulare Hamilton-Operator nur elektronische Diagonalanteile, nun sollen auch nicht-adiabatische Kopplungen zwischen den elektronischen Potentialflächen betrachtet werden, wie sie bereits im einleitenden Kapitel 2 eingeführt wurden. Zwischen dem angeregten S_n -Zustand und dem ersten angeregten S_1 -Zustand wird eine nicht-adiabatische Kopplung V berücksichtigt

$$H_M(Q) = \sum_{m=g,e,f} H_m(Q) |m\rangle\langle m| + V_{ef}(Q) |e\rangle\langle f| + h.c. , \quad (5.28)$$

die einen strahlungslosen Übergang zwischen diesen Zuständen beschreibt. Die Matrixelemente dieser nicht-adiabatischen Kopplung V sind dann im Rahmen der Franck-Condon-Näherung gegeben durch

$$V_{\mu\nu} = v_{mn} \langle mM | nN \rangle , \quad (5.29)$$

$$v_{mn} = v (1 - \delta_{mn}) (\delta_{me} \delta_{nf} + \delta_{mf} \delta_{ne}) . \quad (5.30)$$

Dabei ist das elektronische Matrixelement der Kopplung v_{mn} in der Franck-Condon-Näherung unabhängig von der Schwingungs-Koordinate. Es geht als Parameter in die numerischen Rechnungen ein und wird im folgenden immer mit $v \equiv v_{fe} = v_{ef}$ bezeichnet werden. Wenn die Kopplung v hinreichend klein ist, kann die interne Konversion durch einen Raten-Ausdruck beschrieben werden, der über die Goldene Regel der Quantenmechanik abgeleitet werden kann. Da hier die Schwingungsrelaxation auf der gleichen Zeitskala wie die IC-Relaxation erfolgt, ist es notwendig, jenseits einer solchen Raten-Beschreibung zu arbeiten. Die elektronische Zustands-Kopplung wird in der Bewegungsgleichung exakt berücksichtigt.³

Der nichtdissipative Anteil zur Bewegungsgleichung lautet nun, in Erweiterung zu Gleichung 5.12, Abschnitt 5.3

$$\begin{aligned} \hbar\Omega_{\mu\nu}(t) = & - \left(\delta_{m,g} \delta_{n,e} \mathbf{d}_{ge} \langle gM | eN \rangle + (g \leftrightarrow e) \right) \mathbf{E}_t(t) \cos \omega_t t - \\ & - \left(\delta_{m,g} \delta_{n,f} \mathbf{d}_{gf} \langle gM | fN \rangle + (g \leftrightarrow f) \right) \mathbf{E}_p(t) \cos \omega_p t + \\ & + \left(\delta_{me} \delta_{nf} v \langle eM, fN \rangle + (e \leftrightarrow f) \right) . \end{aligned} \quad (5.31)$$

Die Dichtematrix-Gleichungen werden mit den in Abschnitt 5.4.1 gewonnenen Parametern gelöst, wobei der Kopplungsparameter v variiert wird. Für die Kopplungsstärken $v = 10, 50$,

³Dies gilt aber nur hinsichtlich des nicht-dissipativen Anteils der Bewegungsgleichung. Bei großen Kopplungsstärken müßten auch nichtdiagonale Anteile des molekularen Hamilton-Operators im Dissipations-Superoperator berücksichtigt werden.

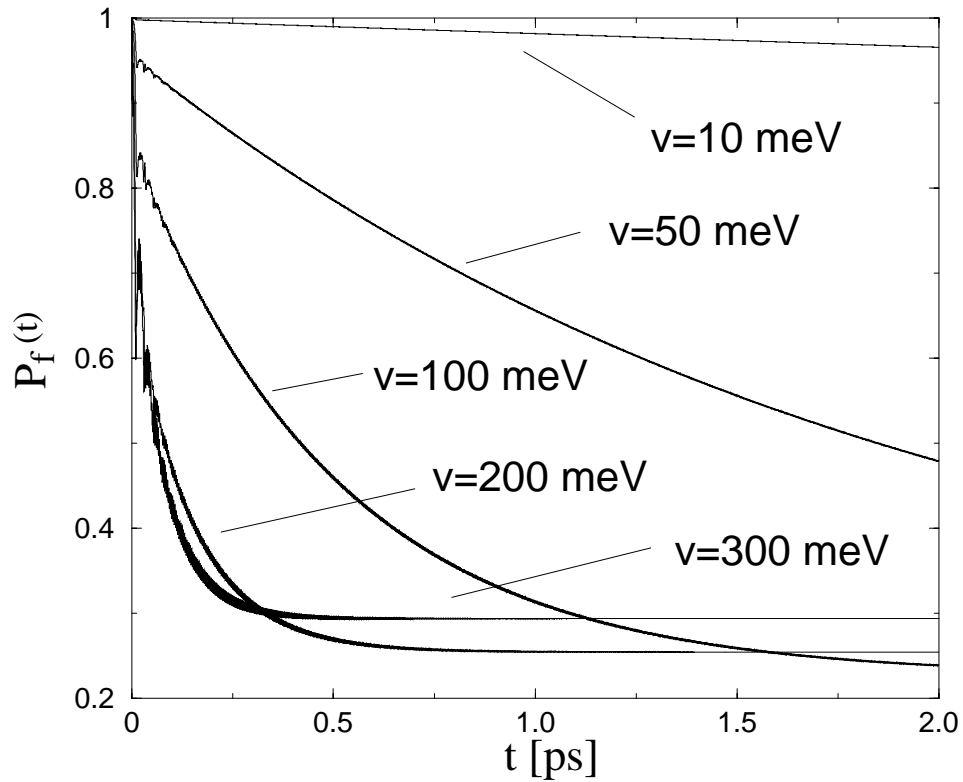


Abbildung 5.12.: Besetzungswahrscheinlichkeit im elektronischen Zustand S_n nach impulsiver Anregung, aufgetragen über der Zeit für verschiedene Kopplungsstärken der nichtadiabatischen Kopplung v .

100, 200, 300 meV wurde für eine impulsive Anregung in den S_n -Zustand die elektronische Gesamtwahrscheinlichkeit $P_f(t)$ berechnet, wobei alle sonstigen Parameter wie in Abschnitt 5.4.1 gegeben sind. Man bemerkt nun einen ungefähren exponentiellen Abfall für kleine Kopplungen ($v \leq 50$ meV) und einen überexponentiellen Abfall für große Kopplungsstärken (Abbildung 5.12). Man beachte, daß für große Kopplungsstärken ($v > 100$ meV) die asymptotische Besetzung ansteigt. Für diese Kopplungsstärken $v = 200, 300$ meV sind ferner deutliche Oszillationen bis etwa 500 fs zu erkennen. Diese Oszillationen haben eine Periodendauer von 3 bis 4 fs, deren Amplituden mit größerer Kopplung ansteigen. Die Oszillationsperiode ist bestimmt durch den energetischen Abstand zwischen den angeregten elektronischen Zuständen S_1 und S_n , der 1.24 eV beträgt, was einer Periode von 3.3 fs entspricht. Die Amplitude wächst mit steigender Kopplungsstärke an. Das Abklingen der Oszillationen liegt in der starken Dämpfung begründet.

Es soll nun der Einfluß der nichtadiabatischen Kopplung auf die Transmissions-Spektren betrachtet werden (Abbildungen 5.13 und 5.14). Beim *Kurzzeitverhalten* ($t \geq 100$ fs) fällt auf, daß eine deutliche Veränderung des Spektrums für Kopplungsstärken größer als 100 meV auftritt. Bei allen Wellenlängen beobachtet man bei steigender Kopplungsstärke einen immer stärkeren Anstieg, der kohärente Beitrag um Null wird „ausgebeult“, die vorherige Struktur löst sich auf. Für große Kopplungsstärken verschwindet insbesondere der negative Beitrag bei 860 nm. Dies

Abbildung 5.13.: Transmissionsspektren unter Einschluß der nichtadiabatischen Kopplung für verschiedene Kopplungsstärken.

läßt sich so interpretieren, daß durch die starke Kopplung der beiden angeregten Potentialflächen ein zusätzlicher Transfer an Besetzung in den S_1 -Zustand stattfindet, was dazu führt, daß der Testpuls massiv verstärkt wird, die Transmission steigt durch stimulierte Emission aus dem S_1 -Zustand an. Es stellt sich die Frage, ob man nun die Struktur des Transmissionsspektrums einfach aus der Wellenpaketdynamik in der Grundzustandspotentialfläche ableiten kann, da die Besetzungen im angeregten S_1 -Zustand nicht vernachlässigt werden können. Offenbar ist es dann so, daß nicht mehr nur der erste angeregte Schwingungszustand der Grundzustandspotentialfläche für 860 nm abgefragt wird, sondern sich weitere vibronische Zustände beteiligen. Beim *Langzeitverhalten* beobachtet man nach Wirkung des Pump-Pulses einen nahezu linearen Anstieg des Transmissionsspektrums für kleine Kopplungen ($v \leq 50$ meV). Für größere Kopplungen ist ein

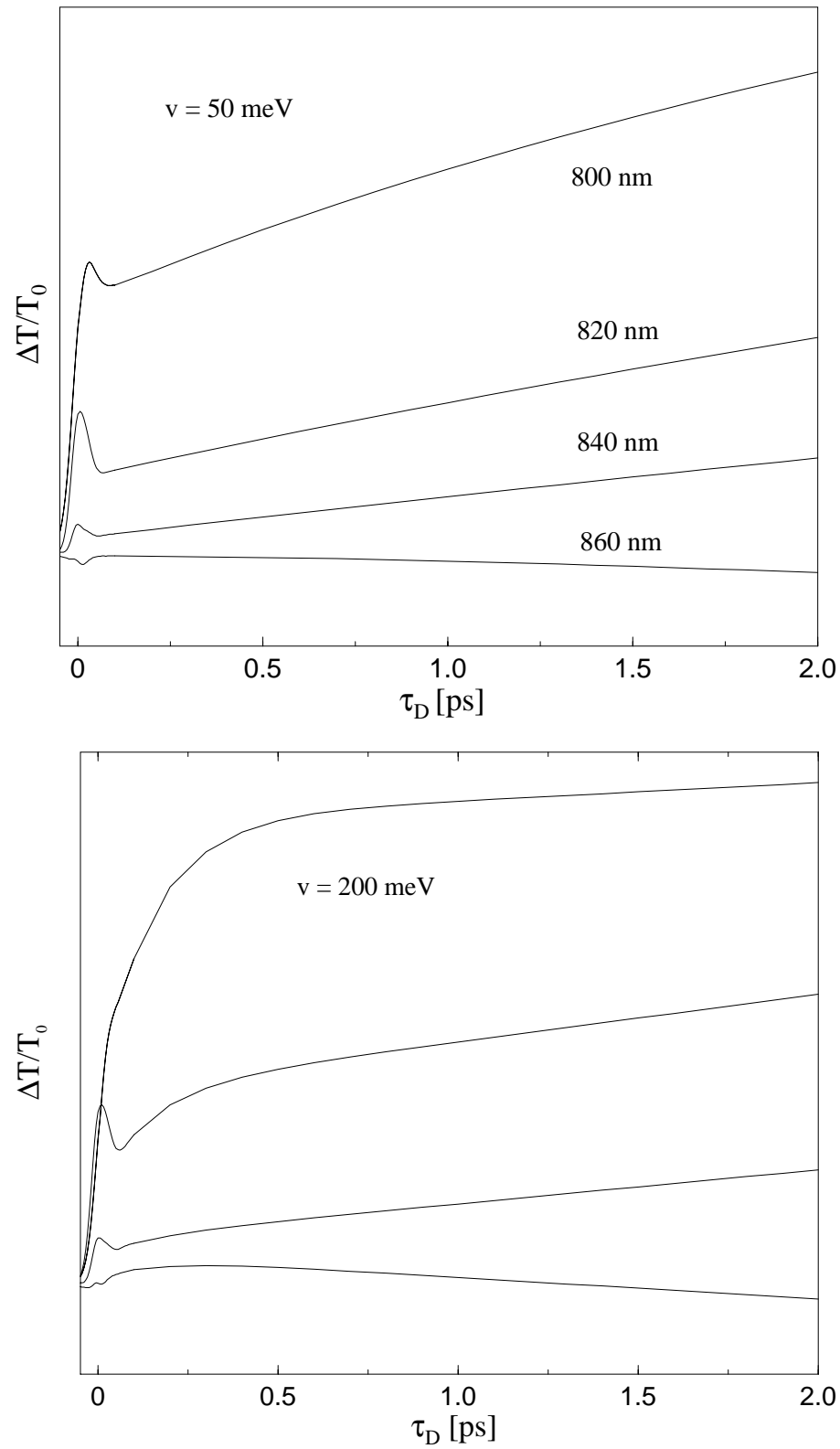


Abbildung 5.14.: Transmissionsspektren, aufgetragen über der Zeit, für eine schwache ($v = 50$ meV) und eine starke ($v = 200$ meV) nichtadiabatische Kopplung. Die spektrale Lage ist wie in Abbildung 5.13.

nichtlinearer Anstieg auf ein Plateau zu erkennen. Mit zunehmender Kopplung werden auch die Beiträge für größere Wellenlängen beeinflusst. Dieser Anstieg auf ein Plateau spiegelt sich in den Besetzungswahrscheinlichkeiten des S_1 -Zustandes wider, die des elektronischen Grundzustandes S_0 bleiben nahezu unbeeinflusst und können daher als Erklärungsgrundlage nicht ausreichen. Mit Hinblick auf die experimentellen Resultate im Pikosekunden-Bereich läßt sich sagen, daß der Transmissionsanstieg auf einer Zeitskala von etwa einer Pikosekunde durch einen Wert der Kopplungskonstante von $v = 50\text{--}200$ meV gut wiedergegeben werden kann und sich durch stimulierte Emission aus dem S_1 -Zustand erklärt.

Die den Transmissionsspektren zugrunde liegenden elektronischen Besetzungswahrscheinlichkeiten zeigen folgenden zeitlichen Verlauf (Abbildung 5.15): die Besetzungswahrscheinlichkeit für den elektronischen Grundzustand bleibt nahezu unbeeinflusst, erst für sehr starke Kopplungen $v \geq 300$ meV bemerkt man einen leichten Unterschied zum kopplungsfreien Fall. Ansonsten wirkt sich eine ansteigende Kopplung dahingehend aus, daß die Besetzung des S_n -Zustandes auf einer Pikosekunden-Zeitskala zerfällt (für starke Kopplungen auch auf einer Femtosekunden-Zeitskala), während sich gleichzeitig eine Besetzung im S_1 -Zustand aufbaut. Hinsichtlich der Besetzungen der vibronischen Niveaus stellt man fest, daß aufgrund der kurzen Schwingungsdauern, die unterhalb von 100 fs liegen, auf einer Pikosekunden-Zeitskala nur noch die Schwingungsgrundzustände besetzt sind. Während die Besetzung des Schwingungsgrundzustandes des S_n -Zustandes für $v = 0$ einem Plateau zustrebt, fällt sie bei steigender Kopplung exponentiell ab. Gleichzeitig baut sich der Schwingungsgrundzustand des S_1 -Zustandes auf. Für ansteigende Kopplung streben beide Besetzungen einem Plateau zu.

Abbildung 5.15.: Besetzungswahrscheinlichkeiten für die elektronischen Zustände nach Anregung mit dem 30 fs-Puls, aufgetragen über der Zeit für verschiedene Kopplungsstärken ($v_1 = 0$, $v_2 = 50$ meV, $v_3 = 200$ meV, $v_4 = 300$ meV).

6. Einfluß des zeit- und feldabhängigen Dissipations-Superoperators

Nachdem in Kapitel 4 der prinzipielle Einfluß äußerer Felder auf die Dissipation diskutiert wurde und in Kapitel 5 im Rahmen feldunabhängiger Dissipation ein Referenzsystem zur Beschreibung von Experimenten gewonnen wurde, soll nun untersucht werden, wie sich die Berücksichtigung äußerer Felder im Dissipations-Superoperator auf die molekulare Schwingungsdynamik auswirkt. Dabei liefern die Voruntersuchungen aus Kapitel 4 einen Hinweis darauf, daß für kleine Pulslängen (klein gegen die Korrelationszeit) und hohe Intensitäten ein merklicher Effekt erwartet werden kann.

6.1. Berechnung zeit- und feldabhängiger Relaxationsraten

In diesem und im nächsten Abschnitt werden, als erste Konkretisierung der verallgemeinerten Redfield-Theorie, zeit- und feldabhängige Relaxationsraten berechnet. Dabei sind die asymptotischen stationären Ausdrücke gut bekannt ([JFF92]). Im feldabhängigen Fall gibt es nach Kenntnis des Verfassers nur Untersuchungen für stationäre Felder (als neuere Arbeiten sind z.B. zu nennen ([MDC97], [GKS95], [GPM96])), wie in der Einleitung zu Kapitel 4 bereits diskutiert. In diesem Kapitel wird (a) das zeitabhängige Verhalten im feldfreien Fall, das durch die Reservoir-Fluktuationen hervorgerufen wird, und (b) die durch Laserpulse induzierte Zeit- und Feldabhängigkeit der Ratenausdrücke untersucht werden.

6.1.1. Einfluß der Reservoir-Fluktuationen auf zeitabhängige Relaxationsraten

In Analogie zu den in Abschnitt 3.4.2 eingeführten Lebensdauern führen wir zeitabhängige Größen $\tau_\mu(t)$ ein durch

$$\tau_\mu^{-1}(t) := 2 \sum_{\lambda \neq \mu} K_{\lambda\mu} \operatorname{Re} \Lambda_{\mu\lambda}(t) . \quad (6.1)$$

Im *feldfreien Fall* gilt $S_{\mu\nu}(t) = \delta_{\mu\nu}$ und man erhält aus Gleichung 4.39 für die Λ -Matrix

$$\operatorname{Re} \Lambda_{\kappa\lambda}(t) = K_{\kappa\lambda} \operatorname{Re} \int_{t_0}^t dt' C(t-t') e^{-i\omega_{\kappa\lambda}(t-t')} . \quad (6.2)$$

Im Rahmen des EOM galt für die Energien und Übergangsfrequenzen (wobei der elektronische Index hier zunächst nur den Grundzustand kennzeichnet ($m=g$), da noch keine optische

Anregung betrachtet wird)

$$E_{mM} = U_m^{(0)} + \hbar \omega_m \left(M + \frac{1}{2} \right), \quad (6.3)$$

$$\omega_{\mu\nu} = (E_\mu - E_\nu)/\hbar. \quad (6.4)$$

Zusammen mit den Kopplungsmatrixelementen aus Gleichung 2.32 folgt

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \Lambda_{\kappa\lambda}(t) &= \delta_{kl} \left(\sqrt{K+1} \delta_{K+1,L} \operatorname{Re} \int_0^{t-t_0} e^{i\omega_k \tau} C(\tau) + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{K} \delta_{K-1,L} \operatorname{Re} \int_0^{t-t_0} e^{-i\omega_k \tau} C(\tau) \right) \\ &\equiv \delta_{kl} \left(\sqrt{K+1} \delta_{K+1,L} \gamma_1(\omega_k, t) + \sqrt{K} \delta_{K-1,L} \gamma_1(-\omega_k, t) \right). \end{aligned} \quad (6.5)$$

Für die Lebensdauern erhält man damit

$$\frac{1}{\tau_{mM}(t)} = 2 \left((M+1) \gamma_1(-\omega_m, t) + M \gamma_1(\omega_m, t) \right). \quad (6.6)$$

Im Limes $t \rightarrow \infty$ ergibt sich mit Hilfe von Gleichung 4.10 der bekannte Ausdruck der Redfield'schen Standardtheorie ([KMM96])

$$\frac{1}{\tau_{mM}} = 2\pi J(\omega_m) \left((M+1) n(\omega_m) + M (1 + n(\omega_m)) \right). \quad (6.7)$$

$$\equiv G_m \left((M+1) n(\omega_m) + M (1 + n(\omega_m)) \right). \quad (6.8)$$

Dabei ist hier zu beachten, daß $G_m \equiv G$ von der Korrelationszeit (über ω_c) abhängt. Eine anderer Wert der Korrelationszeit bedingt also auch eine Modifikation der Stärke der System-Umgebungs-Kopplung. Für zwei Dissipationsstärken G und \bar{G} gilt mit der Spektraldichte 4.11 der Zusammenhang ($\eta := \omega_m/\omega_c$) $\bar{G} = G \exp(\eta - \bar{\eta})$. Man mußte daher, ausgehend von einem Referenzwert für (ω_c, G_m) , zu einem anderen $\bar{\omega}_c$ das Tupel $(\bar{\omega}_c, \bar{G})$ bestimmen. Untersucht man für gleiche Dissipationsstärke unterschiedliche Korrelationszeiten, so sind diese Referenzfälle verschieden und nicht miteinander vergleichbar. G wird im folgenden immer als Parameter und nicht als Funktion betrachtet werden. Damit bleiben die asymptotischen Raten-Ausdrücke gleich, auch für unterschiedliche Korrelationszeiten (Normierung).

Man erhält 6.8 ebenfalls, wenn man von vornherein $t_0 \rightarrow -\infty$ setzt, womit man die Prozesse, die mit den anfänglichen Reservoirfluktuationen verbunden sind, aus der Betrachtung ausschließt.

Es sollen nun die zeitabhängigen Relaxationsraten bestimmt werden. Dazu muß zunächst die Reservoir-Korrelationsfunktion ermittelt werden.

Wir berechnen die Korrelationsfunktion für die Spektraldichte aus Gleichung 4.11 numerisch gemäß Gleichung 4.8, es gilt dann nach geeigneter Substitution ($x := \frac{\omega}{\omega_c}$) für den Realanteil der Korrelationsfunktion

$$C_r(t) = J_0 \omega_c^2 \int_0^\infty dx x e^{-x} \coth \frac{x \kappa}{2} \cos x \omega_c t. \quad (6.9)$$

Wir führen weiter folgende normierte Größen ein

$$\tilde{C}_r(t) = \frac{C_r(t)}{J_0 \omega_c^2} \frac{1}{C_r(0)} , \quad (6.10)$$

$$\tilde{C}_i(t) = \frac{C_i(t)}{J_0 \omega_c^2} . \quad (6.11)$$

Es zeigt sich, daß man für diese Funktionen in guter Näherung für den Realanteil der Korrelationsfunktion die Exponentialfunktion $\hat{C}_r(t) := e^{-\omega_c t}$ verwenden kann. Ferner gibt die Funktion $\hat{C}_i(t) := -t e^{-2E_c t}$ das Zeitverhalten für den Imaginäranteil gut wieder. In der Abbildung 6.1 ist der Vergleich der exakten mit der genäherten Korrelationsfunktion dargestellt, sowohl für den Real- wie für den Imaginäranteil. Die Übereinstimmung ist recht gut, bei der kleineren Korrelationszeit ist die Übereinstimmung der Realanteile schlechter als bei der größeren. Dennoch ergibt sich auch hier der richtige Verlauf. Es sei an dieser Stelle betont, daß die quantitative Gestalt der Korrelationsfunktion hier nicht relevant ist, da diese ohnehin aus Experimenten nicht genau bekannt ist. Daher ist es für die weiteren Untersuchungen ausreichend, mit den Näherungsfunktionen zu arbeiten. Die Möglichkeit, mit den aufgestellten Näherungsfunktionen arbeiten zu können, führt zu weitreichenden numerischen Vereinfachungen, insbesondere bei der Berechnung der Λ -Matrix (siehe Anhang F).

Im folgenden sollen dann Real- und Imaginäranteil des Integrals

$$\gamma(\omega, t) := \int_0^t d\tau e^{i\omega\tau} C(\tau) \quad (6.12)$$

berechnet werden, diese werden mit $\gamma_1 = \text{Re } \gamma$ bzw. $\gamma_2 = \text{Im } \gamma$ bezeichnet. Mit den Definitionen

$$I_1(\omega, t) := \int_0^t d\tau \cos \omega\tau \hat{C}_r(\tau) , \quad (6.13)$$

$$I_2(\omega, t) := \int_0^t d\tau \cos \omega\tau \hat{C}_i(\tau) , \quad (6.14)$$

$$I_3(\omega, t) := \int_0^t d\tau \sin \omega\tau \hat{C}_r(\tau) , \quad (6.15)$$

$$I_4(\omega, t) := \int_0^t d\tau \sin \omega\tau \hat{C}_i(\tau) , \quad (6.16)$$

gilt dann

$$\gamma_1(\omega, t) = C_1 I_1(\omega, t) + C_2 I_4(\omega, t) , \quad (6.17)$$

$$\gamma_2(\omega, t) = -C_2 I_2(\omega, t) + C_1 I_3(\omega, t) . \quad (6.18)$$

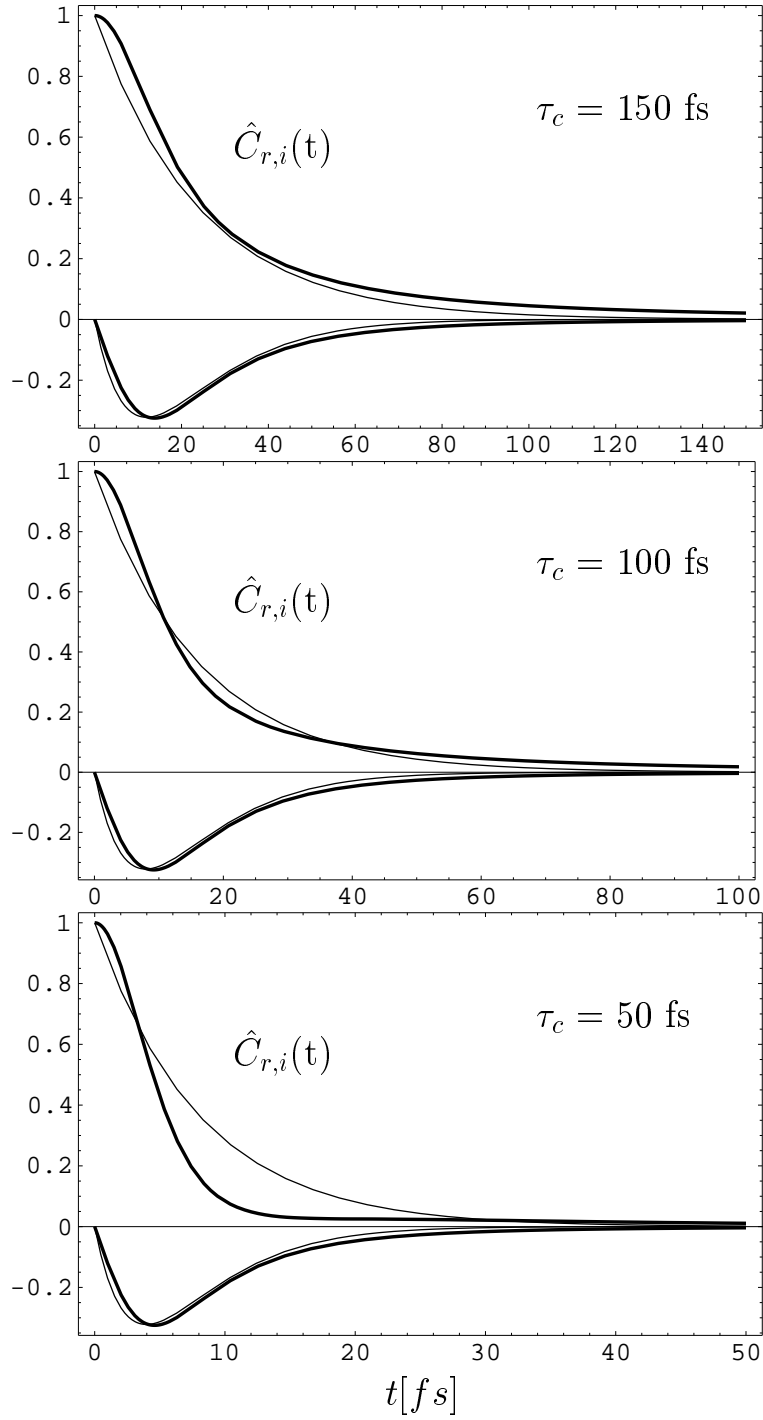


Abbildung 6.1.: Numerisch bestimmter Realanteil (positiv) und Imaginäranteil (negativ) der Korrelationsfunktion (dicke Linie) und Näherungsfunktionen (dünne Linie) für drei verschiedene Korrelationszeiten. Temperatur $T = 300$ K. Schwingungsenergie $\hbar\omega = 190$ meV.

Die Auswertung der Integrale mit dem Programm MATHEMATICA ([Wol96]) führt auf ($\eta := \omega/\omega_c$)

$$I_1(\omega, t) = \frac{1}{\omega_c(1+\eta^2)} - e^{-\omega_c t} \times \frac{\cos \omega t - \eta \sin \omega t}{\omega_c(1+\eta^2)} \quad (6.19)$$

$$I_2(\omega, t) = \frac{1 - \frac{\eta^2}{4}}{4\omega_c^2(1 + \frac{\eta^2}{4})^2} - \frac{e^{-2\omega_c t}}{4\omega_c^2(1 + \frac{\eta^2}{4})^2} \left(\left((1 - \frac{\eta^2}{4}) + 2\omega_c t(1 + \frac{\eta^2}{4}) \right) \cos \omega t - \eta \left(1 + \omega_c t(1 + \frac{\eta^2}{4}) \right) \sin \omega t \right) \quad (6.20)$$

$$I_3(\omega, t) = \frac{\eta}{\omega_c(1+\eta^2)} - e^{-\omega_c t} \times \frac{\eta \cos \omega t + \sin \omega t}{\omega_c(1+\eta^2)} \quad (6.21)$$

$$I_4(\omega, t) = \frac{\eta}{4\omega_c^2(1 + \frac{\eta^2}{4})^2} - \frac{e^{-2\omega_c t}}{4\omega_c^2(1 + \frac{\eta^2}{4})^2} \left(\eta(1 + \omega_c t(1 + \frac{\eta^2}{4})) \cos \omega t + (1 - \frac{\eta^2}{4} + 2\omega_c t(1 + \frac{\eta^2}{4})) \sin \omega t \right) \quad (6.22)$$

Die Konstanten C_1, C_2 lassen sich nun durch Addition und Subtraktion der nachstehenden Gleichungen bestimmen, die unmittelbar aus Gleichung 4.10 folgen

$$\gamma_1(\omega_m, \infty) = \pi J(\omega_m) (1 + n(\omega_m)) , \quad (6.23)$$

$$\gamma_1(-\omega_m, \infty) = \pi J(\omega_m) n(\omega_m) . \quad (6.24)$$

Man erhält

$$C_1 = J(\omega_m) \frac{\pi(1 + 2n(\omega_m))}{2I_1(\omega_m, \infty)} \quad (6.25)$$

$$= J(\omega_m) \frac{\pi(1 + 2n(\omega_m))\omega_c(1 + \eta^2)}{2} , \quad (6.26)$$

$$C_2 = J(\omega_m) \frac{\pi}{2I_4(\omega_m, \infty)} \quad (6.27)$$

$$= J(\omega_m) \frac{2\pi\omega_c^2(1 + \frac{\eta^2}{4})^2}{\eta} . \quad (6.28)$$

Schließlich ergibt sich für das Integral γ_2

$$\gamma_2(\omega_m, \infty) = J(\omega_m) \left(-\frac{\pi(1 - \frac{\eta^2}{4})}{2\eta} + \frac{\pi\eta(1 + 2n(\omega_m))}{4} \right) , \quad (6.29)$$

$$\gamma_2(-\omega_m, \infty) = J(\omega_m) \left(-\frac{\pi(1 - \frac{\eta^2}{4})}{2\eta} - \frac{\pi\eta(1 + 2n(\omega_m))}{4} \right) . \quad (6.30)$$

Man bemerkt insbesondere, daß diese Ausdrücke von der Korrelationszeit abhängen. Wie bereits erwähnt, werden im Rahmen der Renormierung der Übergangsfrequenzen diese Anteile in der Dichtematrixgleichung weggelassen [Kü95]. Die Frage, welchen Einfluß diese Anteile tatsächlich haben, sollte numerisch untersucht werden.

Mit den so bestimmten Integralen γ_1 können dann die Lebensdauern gemäß 6.6 analytisch

bestimmt werden. Die Ergebnisse für spezielle Werte sind in der Abbildung 6.2 gezeigt. Man erkennt, daß das Zeitverhalten wesentlich durch die Korrelationszeit bestimmt wird. Man beobachtet gedämpfte Schwingungen, wobei die Oszillationsperiode durch die Schwingungsenergie des Oszillators bestimmt ist und das Abklingen durch die Korrelationszeit. Der Übergang zu den stationären Werten erfolgt auf der Zeitskala der Korrelationszeit. Die asymptotischen Ausdrücke entsprechen den stationären Lebensdauern. Man beachte insbesondere, daß der negative Ausschlag bei etwa 20 fs um so schwächer ausgeprägt ist, je kleiner die Korrelationszeit ist. Dieses gedämpft-oszillatorische Verhalten zeitabhängiger Relaxationsraten ist auch in [VW92] beobachtet worden. Eine genaue Interpretation des beobachteten Zeitverhaltens ist in dieser Arbeit aber nicht zu finden.

Man kann an dieser Stelle nicht umhin, das Konzept der eingeführten Relaxationsraten respektive Lebensdauern im zeitabhängigen Fall in Frage zu stellen, da diese physikalischen Größen positiv sein sollten, was hier nicht gegeben ist.¹ Offenbar ist es so, daß diese Größen physikalisch nur wohldefiniert sind, wenn die Reservoir-Fluktuationen abgeklungen sind. Im Zeitbereich dieser Übergangszeit hat man entweder davon auszugehen, daß Lebensdauern nicht definierbar sind, oder nach entsprechenden verallgemeinerten Größen zu suchen, die einerseits für Zeiten $t < \tau_C$ zu positiven Größen führen, andererseits aber auch die stationären Grenzwerte reproduzieren. An dieser Stelle soll betont werden, daß eine befriedigende Lösung des Problems hier nicht gegeben werden kann.

Unabhängig von der physikalischen Interpretation liefern diese Größen als Koeffizienten in den Bewegungsgleichungen wichtige Information über den Einfluß der zeit- und feldabhängigen Effekte.

6.1.2. Feldabhängige Relaxationsraten für die optische Anregung zwischen S_0 und S_n

Die in Gleichung 6.1 eingeführten feldabhängigen Relaxationsraten geben einen ersten Hinweis auf den Einfluß der Feldabhängigkeit in den Dissipation beschreibenden Termen zur Bewegungsgleichung, daher sollen diese als erstes untersucht werden, bevor dann Bewegungsgleichungen für die Dichtematrix gelöst werden.

Wir gehen im folgenden von dem bereits diskutierten EOM aus, wobei die optische Anregung zwischen den Potentialflächen S_0 und S_n betrachtet werden soll (siehe Kapitel 5). Die Potential-Parameter sind die gleichen wie in Abschnitt 5.4.1. Hier soll es darum gehen, den Feldeinfluß auf die Relaxationsraten für verschiedene Parameter des Pump-Pulses zu diskutieren (vor allem Intensität und Halbwertsbreite).

In diesem Fall muß die Lambda-Matrix in Gleichung 6.1 nach Gleichung 4.34 berechnet werden.

¹Dieses Ergebnis ergibt sich auch im Fall, daß mit der exakten Korrelationsfunktion gerechnet wird und nicht mit den Näherungsfunktionen, die negativen Beiträge sind daher nicht auf diese mögliche Ursache zurückzuführen.

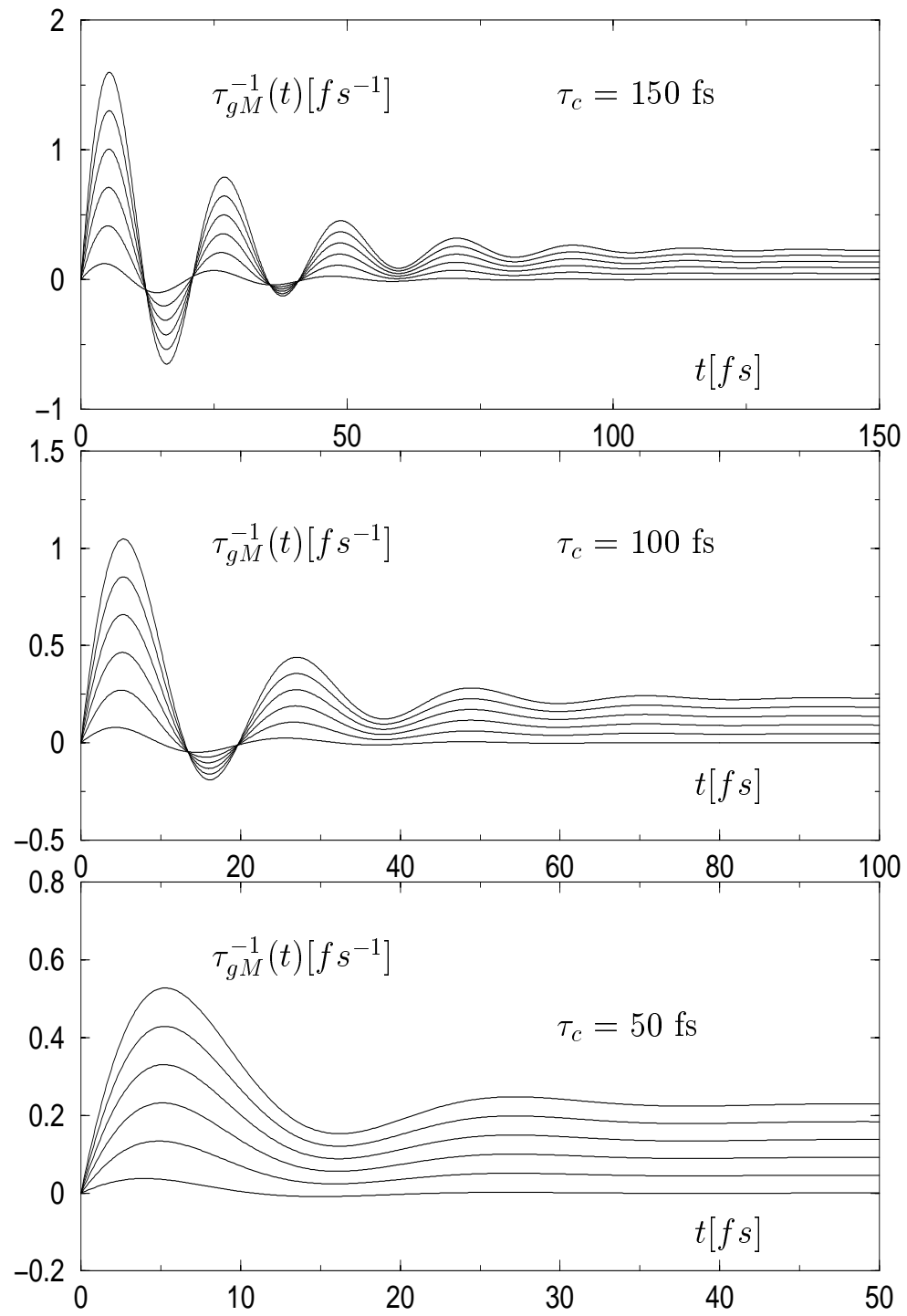


Abbildung 6.2.: Relaxationsraten $\tau_{gM}^{-1}(t)$ für den elektronischen Grundzustand in der Einheit fs^{-1} für die Schwingungszustände $M = 0 - 5$ für verschiedene Parameter τ_c . Die Kurven mit der kleinsten Amplitude korrespondieren zu $M = 0$, die mit der größten zu $M = 5$. $\hbar G = 0.03 \text{ eV}$. $T = 300 \text{ K}$. $\hbar\omega = 190 \text{ meV}$.

Dazu ist es notwendig, die Korrelationsfunktion sowie die S-Matrix zu kennen. Daher wenden wir uns nun, nachdem die Berechnung der Korrelationsfunktion bereits erfolgt ist, der Bestimmung der S-Matrix zu. Aus Gleichung 4.36 erhält man folgende Differentialgleichung ($S(t) \equiv S(t, t_0)$)²

$$\begin{aligned}\dot{S}(t) &= -\frac{i}{\hbar} U_M^\dagger(t) H_F(t) U_M(t) S(t) \\ &\equiv -\frac{i}{\hbar} H_F^{(I)} S(t) .\end{aligned}\quad (6.31)$$

In Matrixdarstellung ergibt sich

$$\dot{S}_{\mu\nu}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\kappa} (H_F^{(I)})_{\mu\kappa}(t) S_{\kappa\nu}(t) \quad (6.32)$$

$$(H_F^{(I)})_{\mu\kappa}(t) = -d_{\mu\kappa} \frac{E_p(t)}{2} \left(e^{i(\omega_p + \omega_{\mu\kappa})t} + e^{i(-\omega_p + \omega_{\mu\kappa})t} \right) , \quad (6.33)$$

mit der Anfangsbedingung

$$S_{\mu\nu}(0) = \delta_{\mu\nu}. \quad (6.34)$$

Man bemerkt, daß sich unter Wirkung des Feldes elektronische Nichtdiagonalelemente von S bezüglich aufbauen, dies bedeutet insbesondere, daß Λ elektronisch nicht mehr diagonal ist, wie im feldunabhängigen Spezialfall.

Mit Hilfe der Umgebungskorrelationsfunktion und der S-Matrix können dann die feldabhängigen Relaxationsraten bestimmt werden. Die dazu erforderliche (numerische) Berechnung der Λ -Matrix erfolgt mit Hilfe eines speziell entwickelten Algorithmus, der im Anhang F angegeben ist. Bei der Entwicklung dieses Algorithmus war die Gestalt der Näherungsfunktionen für die Umgebungskorrelationsfunktion wesentlich.

Es soll nun auf die Ergebnisse der numerischen Untersuchungen eingegangen werden.

Um zunächst einen Eindruck vom Zeitverhalten zu erhalten, wurden für eine Pulslänge von 5 fs und einen Pulsflächenwert von $\alpha_{fg}=3$ die einzelnen Raten für den elektronischen Grundzustand und für den angeregten Zustand für die vibronischen Zustände $M=0-5$ berechnet. Die Pulsdauer wurde so kurz gewählt, da nach der Diskussion in Kapitel 4 zu erwarten ist, daß nur für kleine Pulslängen ein merklicher Effekt auftritt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.3 gezeigt. Der Zeitpunkt Null kennzeichnet dabei das Zentrum des Pump-Pulses. Die einzelnen vibronischen Beiträge zeigen ein relativ ähnliches Verhalten. In Abbildung 6.4 ist noch einmal die Rate für den Zustand $M=1$ gezeigt, aufgetragen über dem gesamten Zeitbereich, d.h. vor und nach Abklingen der Reservoir-Fluktuationen. Das bemerkenswerte Resultat ist, daß das Zeitverhalten vor und nach Einschalten des Pulses recht ähnlich ist, ein Tatbestand, der durch die analytischen Untersuchungen in Kapitel 4 gestützt wird.

Bei sonst festen Parametern wurde der Einfluß der Pulslänge (Halbwertsbreite FWHM) auf

²Wir interessieren uns hier nur für den Einfluß des Feldes, andere Nicht-Diagonal-Beiträge (z.B. nichtadiabatische Kopplungen) können prinzipiell analog berücksichtigt werden.

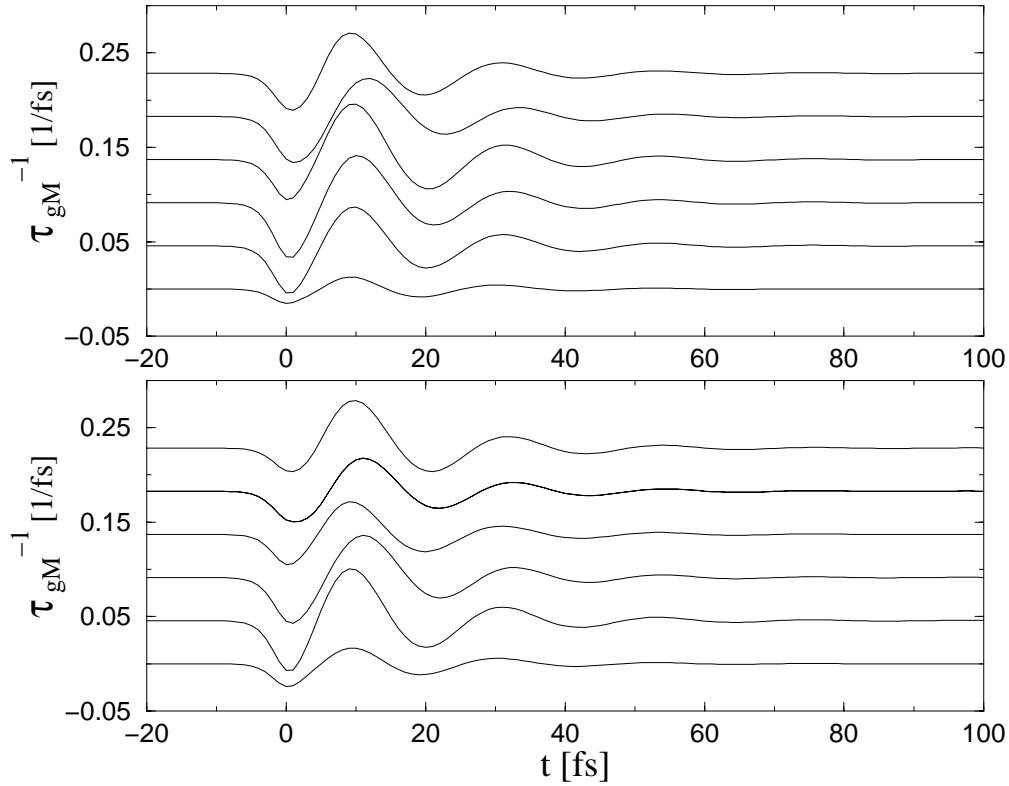


Abbildung 6.3.: Feldabhängige Relaxationsraten für: $\tau_c = 100$ fs, $\alpha_{fg} = 3.0$, $\Delta\tau_p = 5$ fs. Die Schwingungsquantenzahlen $M=0,1,2,3,4,5$ sind von unten nach oben zuzuordnen.

die Größe des Effektes untersucht (Abbildung 6.5). Dargestellt ist der gesamte Zeitbereich, d.h. auch der Anfangszeitbereich, indem die Reservoirfluktuationen abklingen. Danach wirkt der Pump-Puls und es tritt ein feldabhängiger Einfluß auf. In den folgenden Abbildungen ist der Anfangszeitbereich nicht mehr dargestellt, da dieser bereits in Abschnitt 6.1.1 eingehend diskutiert wurde. Man bemerkt nun, daß für größere Pulslängen die feldabhängige Auswirkung auf die Relaxationsraten immer kleiner wird. Dies ist in Übereinstimmung mit der Diskussion in Kapitel 4. Bei Erhöhung der Intensität kann der Effekt aber wieder gesteigert werden. Außerdem erkennt man, daß durch den Pump-Puls ein neuer Anfangszeitpunkt definiert wird, nachdem sich die Reservoirfluktuationen bemerkbar machen. Das Einschalten des Feldes führt gleichermaßen dazu, daß die Reservoirfluktuationen zeitverschoben neu ausgelöst werden. Auch dies ist in Übereinstimmung mit den analytischen Betrachtungen in Kapitel 4. Die Tatsache, daß in den Abbildungen keine Oszillationen mit der Laserfrequenz mehr auftreten, beruht darauf, daß die S-Matrix in Drehwellen-Näherung (*rotating wave*) berechnet wurde. Um Sicherheit hinsichtlich dieses Einflusses zu gewinnen, wurden die Raten zusätzlich ohne *rotating wave*-Näherung berechnet. Alle Kurven der folgenden Abbildungen sind in dieser Näherung berechnet worden.

Schließlich wurden intensitätsabhängige Einflüsse untersucht (Abbildung 6.6). Dabei wurde eine Pulslänge ($\Delta\tau_p = 5$ fs) betrachtet, bei der der stärkste Effekt auftritt. Als Korrelationszeit wurde

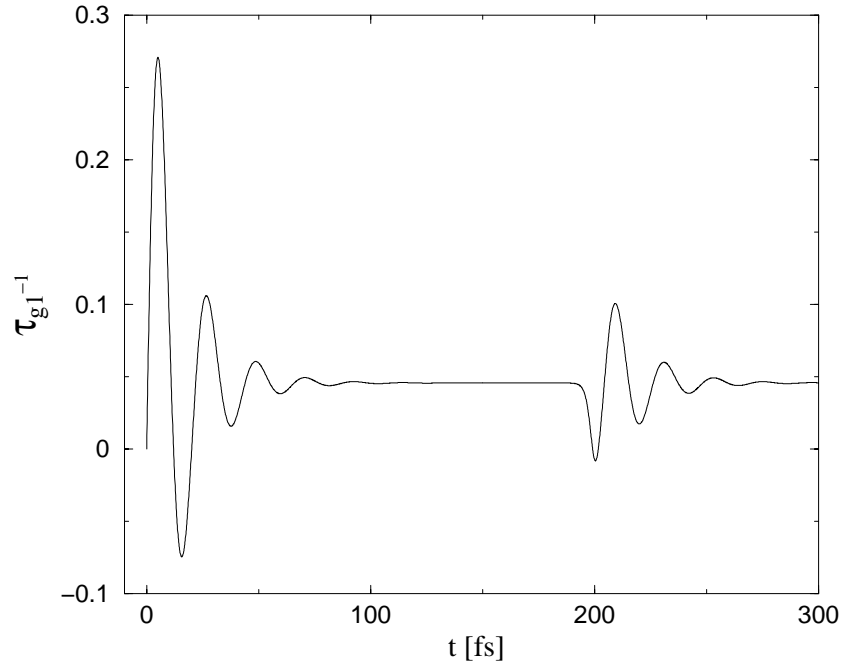


Abbildung 6.4.: Feldabhängige Relaxationsrate für $M=1$, alle sonstigen Parameter sind wie in Abbildung 6.3

durchgehend $\tau_c = 100$ fs benutzt. Man erkennt für kleinere Intensitäten ($\alpha_{fg} \leq 6.0$) ein lineares Verhalten der Raten mit der Intensität, die Struktur der feldabhängigen Raten bleibt gleich. Für größere Intensitäten beobachtet man eine Sättigung des Effektes, die Amplitude des Effektes läßt sich nicht weiter steigern, stattdessen bemerkt man zusätzliche Oszillationen in dem Zeitbereich, wo der Puls wirkt. Die Ausprägung dieser Oszillationen wächst mit steigender Feldintensität. Eine qualitative Erklärung für dieses Ergebnis läßt sich geben, wenn man noch einmal an die Behandlung des Zwei-Niveau-Systems aus Kapitel 4 denkt. Dort sind die S-Matrix-Elemente durch trigonometrische Funktionen (Sinus und Cosinus) gegeben, deren Zeitverhalten von den Pulseigenschaften direkt beeinflußt wird. Die Raten für das Zwei-Niveau-System zeigen genau die in Abbildung 6.6 dargestellten Oszillationen.

Für größere Pulslängen erkennt man analoge Strukturen, nur daß dann die Pulsflächenwerte dementsprechend höher gewählt werden müssen. Für größere Korrelationszeiten ergeben sich auch für längere Pulse deutliche Effekte, die Zeitskalen verschieben sich dementsprechend, die beobachteten Parameter-Abhängigkeiten sind ganz analog zu beobachten. Daher wurde im folgenden mit einer festen Korrelationszeit gearbeitet.

Bei allen Untersuchungen zeigten sich negative Beiträge der Raten für $M=0$. Daher ergibt sich auch hier, daß der Begriff der Lebensdauer nicht gut definiert ist.

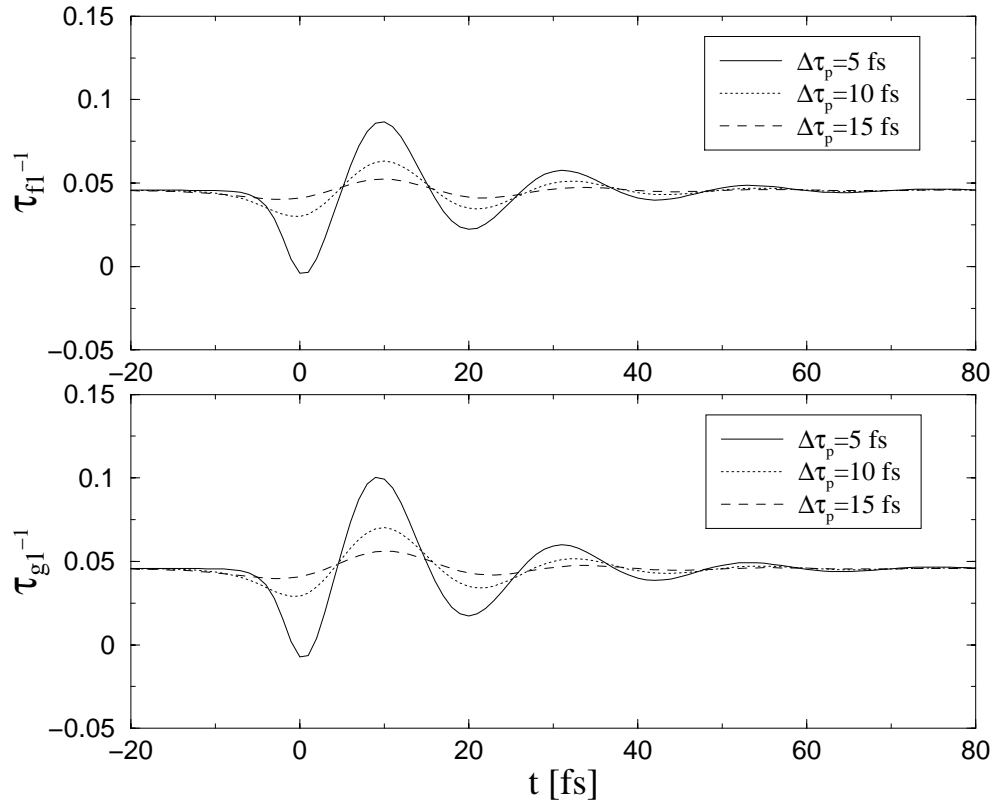


Abbildung 6.5.: Feldabhängige Relaxationsrate für $M=1$ in Abhängigkeit von der Pulslänge $\Delta\tau_p$. Alle sonstigen Parameter sind wie in Abbildung 6.3.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die feldabhängigen Relaxationsraten durch die Eigenschaften des Pulses (Intensität und Länge) modifiziert werden. Die Größe des Effektes hängt maßgeblich vom Verhältnis der Korrelationszeit zur Pulslänge ab, wobei der Effekt umso stärker ausgeprägt ist, je kleiner die Pulslänge ist. Der Puls definiert dann einen neuen Anfangszeitpunkt, ab dem sich die Reservoirfluktuationen bemerkbar machen. Die Raten ändern sich linear mit der Intensität für kleine und nichtlinear für große Intensitäten. Für letztere beobachtet man ein Sättigungsverhalten hinsichtlich der Amplitude des Effektes und zusätzliche Oszillationen hinsichtlich des Zeitverhaltens, die durch verallgemeinerte Rabi-Oszillationen, wie sie für das Zwei-Niveau-System beobachtet wurden, verstanden werden können.

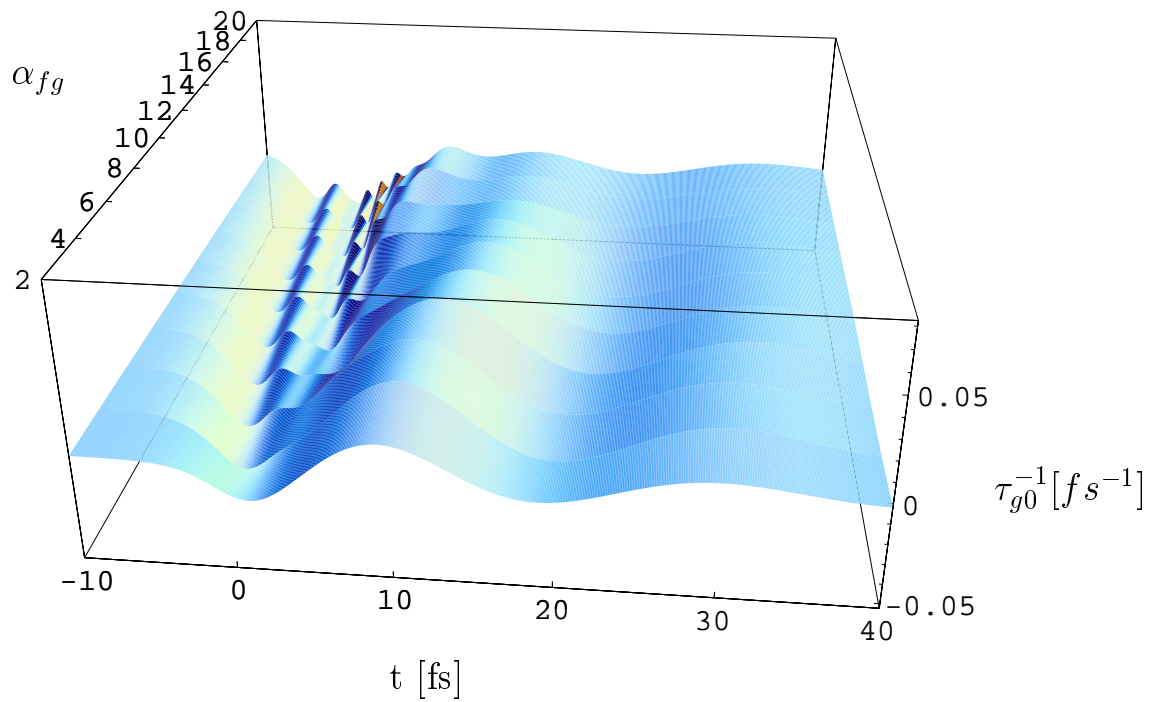
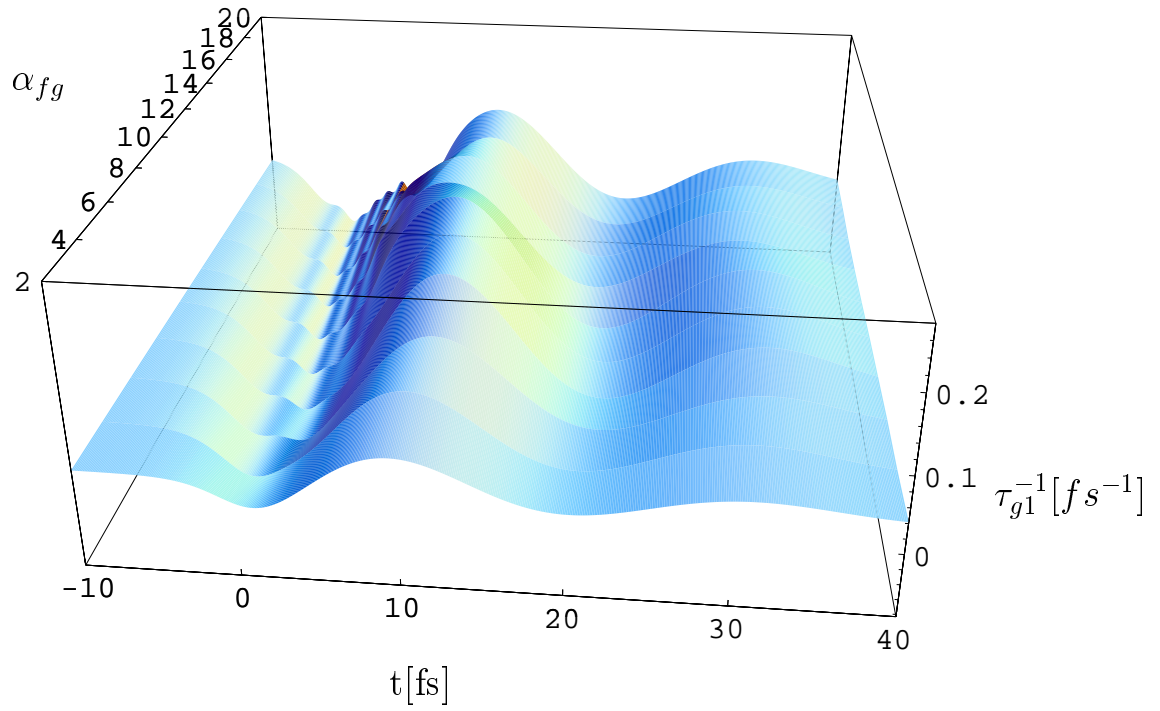


Abbildung 6.6.: Feldabhängige Relaxationsraten für die Schwingungszustände $M=0,1$ für verschiedene Pulsflächenwerte. Alle sonstigen Parameter sind wie in Abbildung 6.3.

6.2. Lösung der Bewegungsgleichungen

In Kapitel 3 hatten wir Bewegungsgleichungen für die reduzierte Dichtematrix im Standardfall, im Fluktuationsfall und im feldabhängigen Fall formuliert, in den numerischen Untersuchungen jedoch bisher nur im Rahmen des Standardfalls gearbeitet (Kapitel 5). Wir werden nun, ausgehend vom Standardfall III (Referenzfall) die verschiedenen Ausdrücke für den Dissipations-Superoperator berücksichtigen und die berechneten Observablen für unser Modellsystem miteinander vergleichen. Dabei werden wir immer die renormierte Form des Dissipations-Superoperators verwenden (Ib, IIb, III), da sich im Zuge der durchgeführten Berechnungen herausgestellt hat, daß die Imaginäranteile des Redfield-Tensors zu physikalisch nicht interpretierbaren Ergebnissen führen (Instabilität der Numerik bzw. Verlassen des Intervalls $[0, 1]$ der Diagonalelemente der Dichtematrix). Dies wurde auch schon in [Fis97] festgestellt. Es ist jedoch auch im Renormierungsfall nicht allgemein beweisbar, daß die Diagonalelemente von ρ immer positiv semidefinit sind. Was aber im Zuge der Untersuchungen in jedem Fall beobachtbar ist, ist die Tatsache, daß mit renormiertem Dissipations-Superoperator die Dichtematrix stationär wird und die Besetzungen entsprechend der kanonischen Gleichgewichtsverteilung gegeben sind, was im nicht-renormierten Fall nicht gegeben ist, die stationäre Boltzmann-Verteilung wird hier im allgemeinen nicht erreicht.

6.2.1. Einfluß der Reservoirfluktuationen

Bevor wir die Effekte untersuchen, die durch die optische Anregung bedingt sind, sollen die Auswirkungen der Reservoir-Fluktuationen (Fall II) auf die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes untersucht werden, im Standardfall III sind diese stationär und entsprechend der kanonischen Verteilung besetzt. Die zugrunde gelegte Korrelationszeit beträgt dabei 100 fs. Wir untersuchen die Observablen in Abhängigkeit von der Dissipationsstärke G . Die Ergebnisse sind in der Abbildung 6.7 gezeigt. Als Anfangsverteilung wurde wieder eine kanonische Verteilung zugrunde gelegt, wobei aber $n(\omega; T) \approx 0$ gilt, so daß nur der Schwingungsgrundzustand wesentlich besetzt ist. Im Standardfall würde die Verteilung für alle Zeiten erhalten bleiben. Man beobachtet nun Oszillationen mit der Schwingungsperiode auf einer Zeitskala, die der Korrelationszeit entspricht. Danach werden die Schwingungsbesetzungen stationär. Dies um so schneller, je größer die Dissipationsstärke ist. Eine Interpretationsmöglichkeit für dieses Verhalten ist die Vorstellung, das man hier das Einstellen des thermodynamischen Gleichgewichtes des molekularen Systems mit dem Reservoir beobachtet. Dagegen spricht allerdings die vorausgesetzte Verteilung. Die Frage nach der physikalischen Interpretation bleibt an dieser Stelle daher unbeantwortet.

Der stationäre Endzustand ist die kanonische Verteilung. Bemerkenswert ist, daß die Dichtematrix für große Dissipationsstärken das Intervall $[0, 1]$ verläßt, für kleinere Stärken aber immer darin enthalten ist. Dies ist erklärbar, da für große Dissipationsstärken die Güte der Born'schen Näherung fraglich wird.

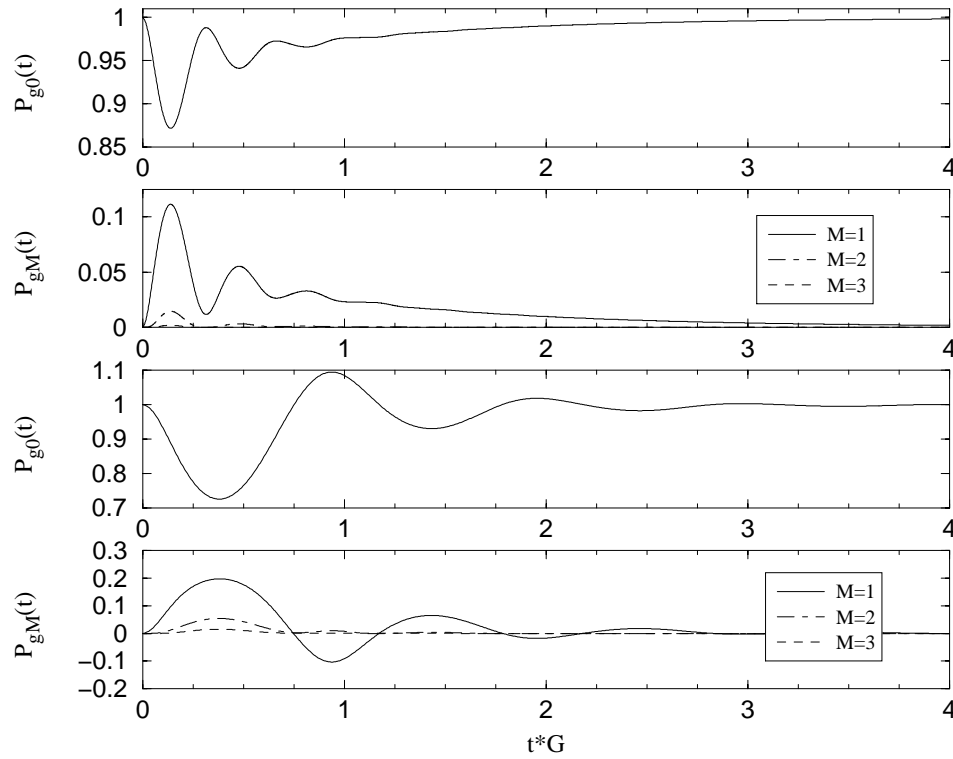


Abbildung 6.7.: Einfluß der endlichen Korrelationszeit $\tau_c = 100$ fs auf die Besetzungswahrscheinlichkeiten im elektronischen Grundzustand S_0 . Auftragung über der dimensionslosen Zeit $t*G$. Die beiden oberen Abbildungen korrespondieren zu $\hbar G = 0.01$ eV, die beiden unteren zu $\hbar G = 0.03$ eV. $T=300$ K. $\hbar\omega = 190$ meV.

6.2.2. Auswirkungen feldabhängiger Dissipation

In diesem Abschnitt soll schließlich der Einfluß der Feldabhängigkeit des Dissipations-Superoperators auf die Lösung der Bewegungsgleichungen untersucht werden. Die Parameter sind wie in Abschnitt 6.1.2 gegeben. Berechnet wurden alle physikalischen Observablen wie in Kapitel 5. Variiert wurden die Intensität und die Länge des Pump-Pulses.

Es soll zunächst die totale Besetzungswahrscheinlichkeit $P_g(t)$ im elektronischen Grundzustand betrachtet werden (siehe Abbildung 6.8). Wegen $P_g(t) \approx P_{gM=0}(t)$ enthält diese Größe daher gleichzeitig die wesentliche Information über die vibronische Besetzung. Ferner gilt $P_g(t) = 1 - P_f(t)$, so daß eine Auftragung der gesamten Besetzung in S_n keine neue Information liefert. Die vibronische Besetzung in S_n ist in Abbildung 6.9 gezeigt. Dargestellt sind jeweils der dissipationsfreie Fall, der Standardfall sowie der feldabhängige Fall. Aus der Vielzahl der untersuchten Parameter-Konstellationen wurden die markantesten Fälle ausgewählt. Dies sind die Pulslängen $\Delta\tau_p = 5, 10, 15$ fs sowie eine geringe ($\alpha_{fg}=2$) und eine hohe Intensität ($\alpha_{fg}=10$).

Für $\alpha_{fg}=2$ beobachtet man nur eine geringe Abweichung zwischen dem Standardfall und dem feldabhängigen Fall, diese verschwindet für Pulslängen ($\Delta\tau_p > 15$ fs) fast vollständig. Für $\alpha_{fg}=10$ hingegen ist eine deutliche Abweichung vom Standardfall zu erkennen. Weiterhin bemerkt man,

daß sich im feldabhängigen Fall für kleine Pulslängen und große Intensitäten der dissipationsfreie und der feldabhängige Fall immer weniger unterscheiden. Dieses Resultat läßt sich als Kompensation der Schwingungsrelaxation interpretieren.

Ein effektives Maß für den Transfer von Besetzungswahrscheinlichkeit aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand stellt die gesamte elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit nach Wirkung des Pump-Pulses $P_f(t \gg t_p)$ dar (Abbildung 6.10). Man erkennt, daß für kleine Pulslängen und hohe Intensitäten der Standardfall und der feldabhängige Fall dicht beieinander liegen. Für Intensitäten größer als $\alpha_{fg} \approx 10$ wird die Besetzungswahrscheinlichkeit allerdings größer als eins, die physikalische Beschreibung im Rahmen der Störungstheorie zweiter Ordnung in der System-Umgebungs-Kopplung bricht hier zusammen. Für die Gesamt-Besetzungswahrscheinlichkeit gilt jedoch immer $P_g(t) + P_f(t) = 1$.

Um ein effektives Maß für die Wellenpaket-Dynamik zu haben, wurde der Erwartungswert der Schwingungskordinate berechnet (Abbildung 6.11). Auch hier beobachtet man, daß für kleine Pulslängen und hohe Intensitäten eine deutliche Abweichung zwischen dem Standardfall und dem feldabhängigen Fall auftritt. Schließlich wurde die Wellenpaket-Dynamik in der Grundzustands-Potentialfläche untersucht (Abbildungen 6.12 (Standardfall) und 6.13 (feldabhängiger Fall)).

Um eine mögliche Beobachtung des feldabhängigen Effektes in Experimenten vorherzusagen, wurden Transmissionsspektren berechnet. Es wurde dabei davon ausgegangen, daß der Feldeinfluß des Test-Pulses im Dissipations-Superoperator nicht berücksichtigt werden muß, da der Test-Puls um einen Faktor 100 schwächer als der Pump-Puls ist. Es zeigte sich, wie die Analyse der Schwingungsobservablen vermuten ließ, daß die Bedingungen, unter denen eine Abweichung vom Standardfall zu beobachten ist, kurze Pulse ($\Delta\tau_p < 15$ fs) und intensive Felder ($\alpha_{fg}=10$) waren. Für die Puls-Parameter der Spektrenanpassung (Kapitel 5), konnte keine Abweichung festgestellt werden ($\alpha_{fg}=3$, $\Delta\tau_p=30$ fs). Die in Abbildung 6.14 dargestellten Transmissionskurven zeigen eine Abweichung zwischen dem feldabhängigen und dem Standardfall, wobei der feldabhängige Fall sich dem dissipationsfreien Fall annähert (es wurde $\alpha_{fg} = 8$ gewählt, bei dem die Dichtematrix das Intervall $[0,1]$ nicht verläßt). Durch vergleichende Messungen der molekularen Dynamik sowohl in der Gas- wie in kondensierten Phase könnte möglicherweise die feldabhängige Kontrolle von Schwingungsrelaxation nachgewiesen werden.

Rechnungen mit größeren Reservoir-Korrelationszeiten als $\tau_c = 100$ fs haben gezeigt, daß der feldabhängige Effekt auch für Pulse auftritt, die länger als die hier betrachteten sind. Die Zeitskalen verschieben sich dementsprechend, die aufgezeigte Kontrollmöglichkeit der Schwingungsrelaxation bleibt aber bestehen.

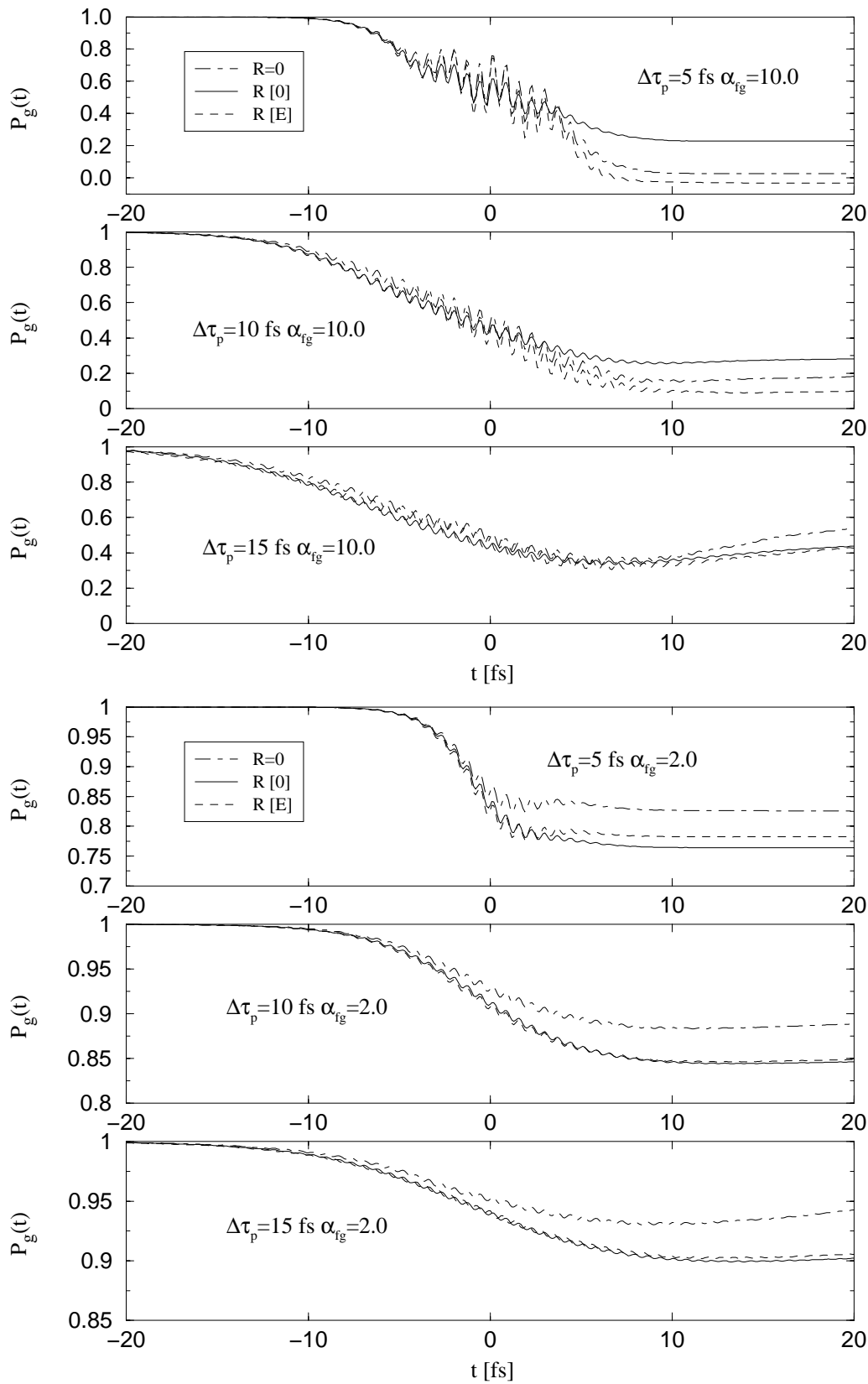


Abbildung 6.8.: Berechnete elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit im elektronischen Grundzustand S_0 für Pulslängen $\Delta\tau_p = 5, 10, 15$ fs für kleine ($\alpha_{fg}=2$) sowie hohe Intensitäten ($\alpha_{fg}=10$) im dissipationsfreien Fall ($R=0$) sowie im Standard- ($R[0]$) und feldabhängigen Fall ($R[E]$).

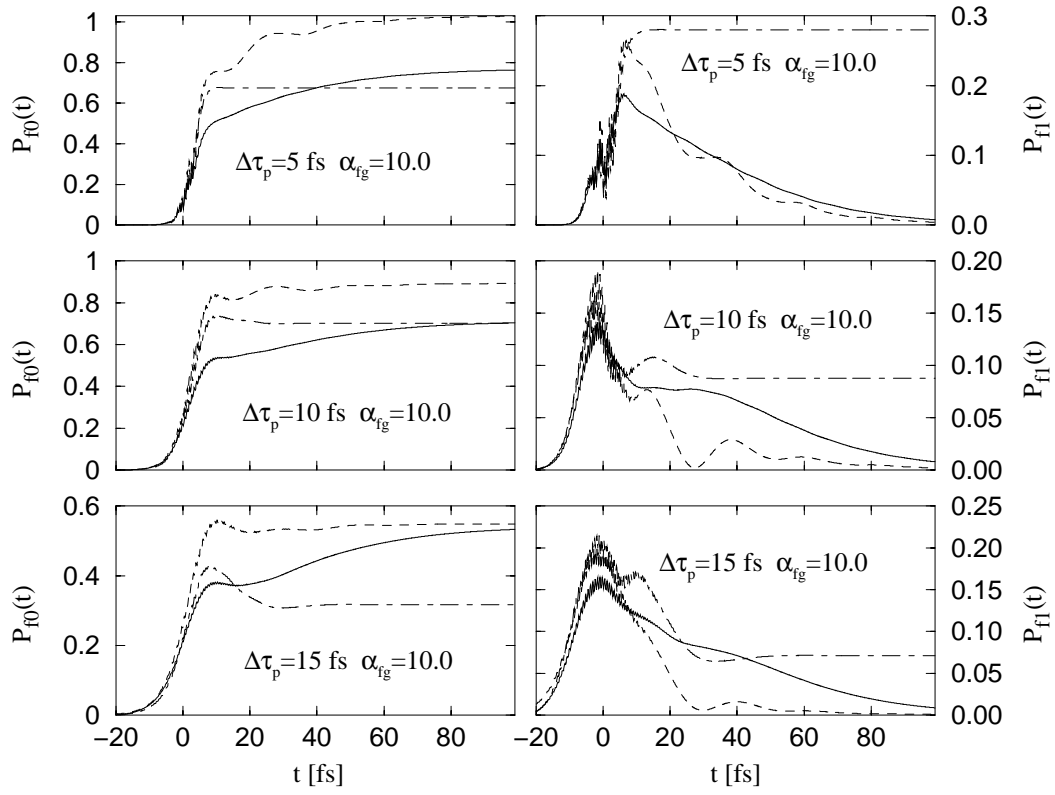


Abbildung 6.9.: Vibronische Besetzungen in S_n für verschiedene Pulslängen. Durchgezogene Linie: $R[0]$, unterbrochene Linie: $R=0$, gestrichelte Linie: $R[E]$.

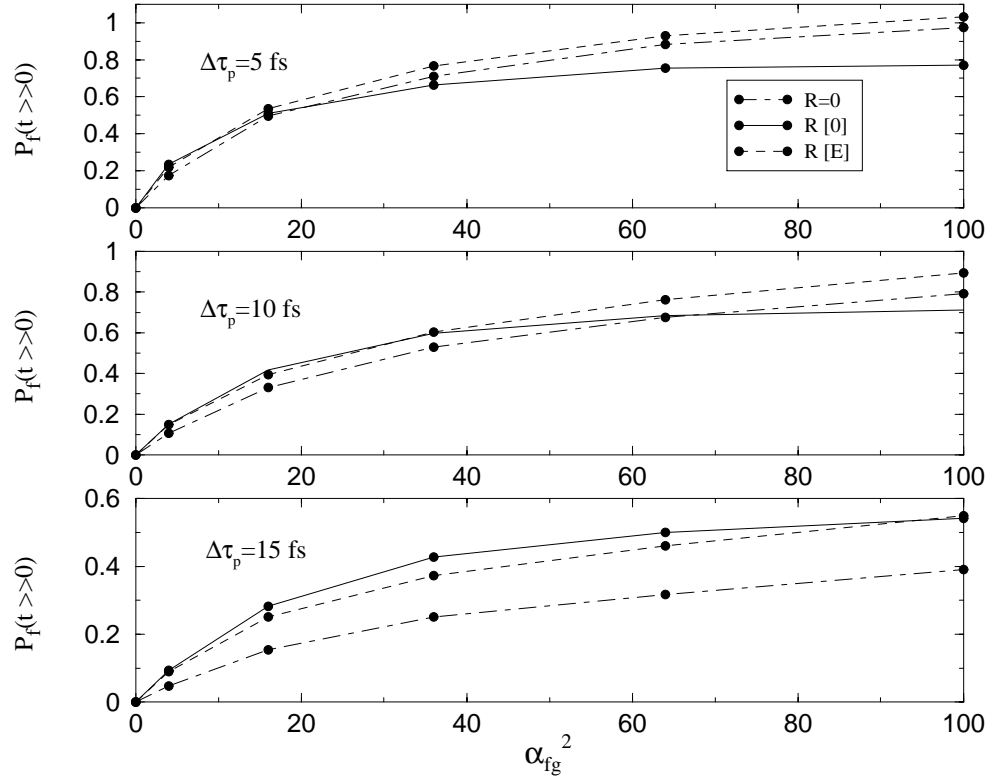


Abbildung 6.10.: Gesamte elektronische Besetzungswahrscheinlichkeit in S_n für verschiedene Pulslängen.

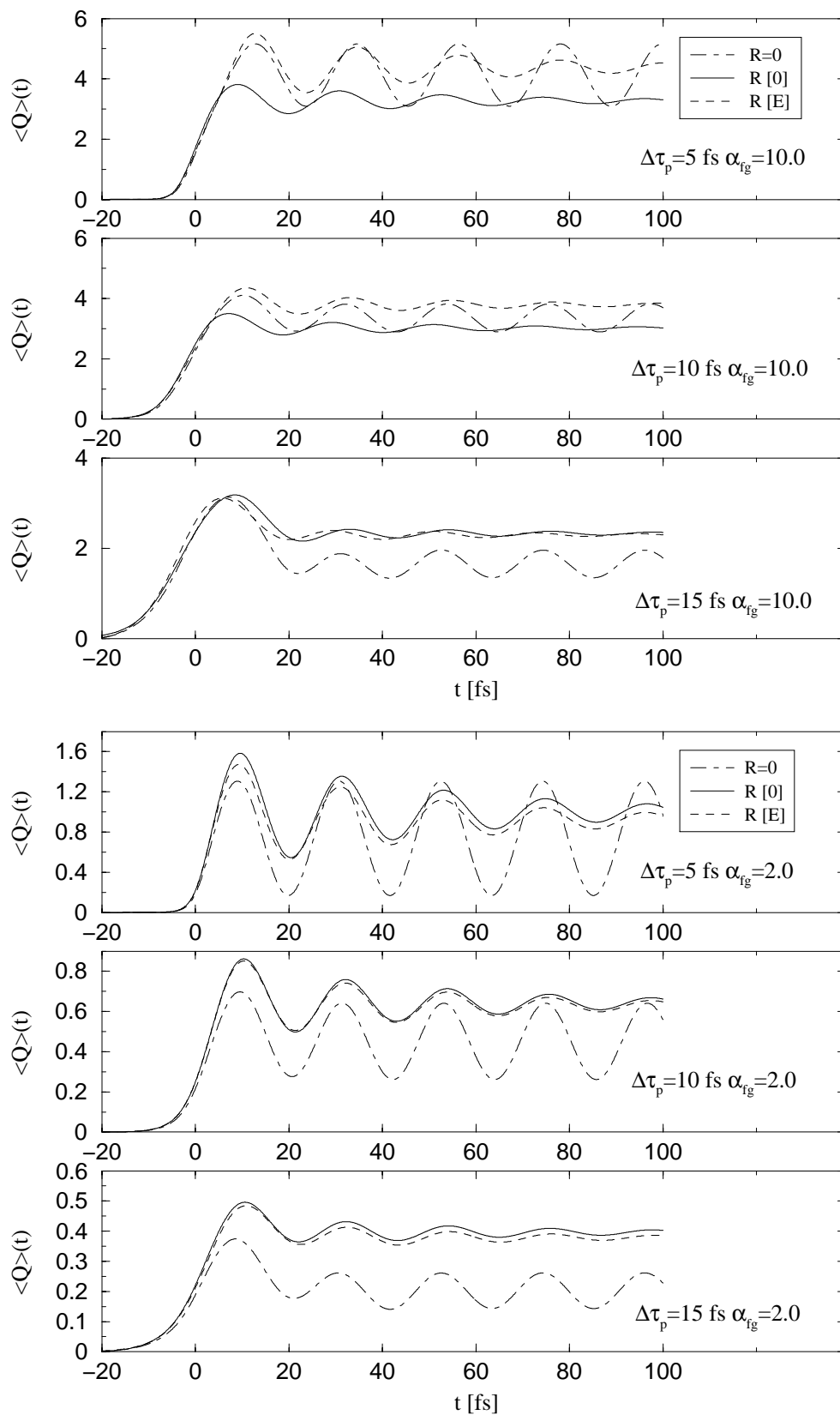


Abbildung 6.11.: Berechneter Erwartungswert $\langle Q \rangle(t)$ für verschiedene Pulslängen für geringe sowie hohe Intensitäten im dissipationsfreien Fall sowie im Standard- und feldabhängigen Fall.

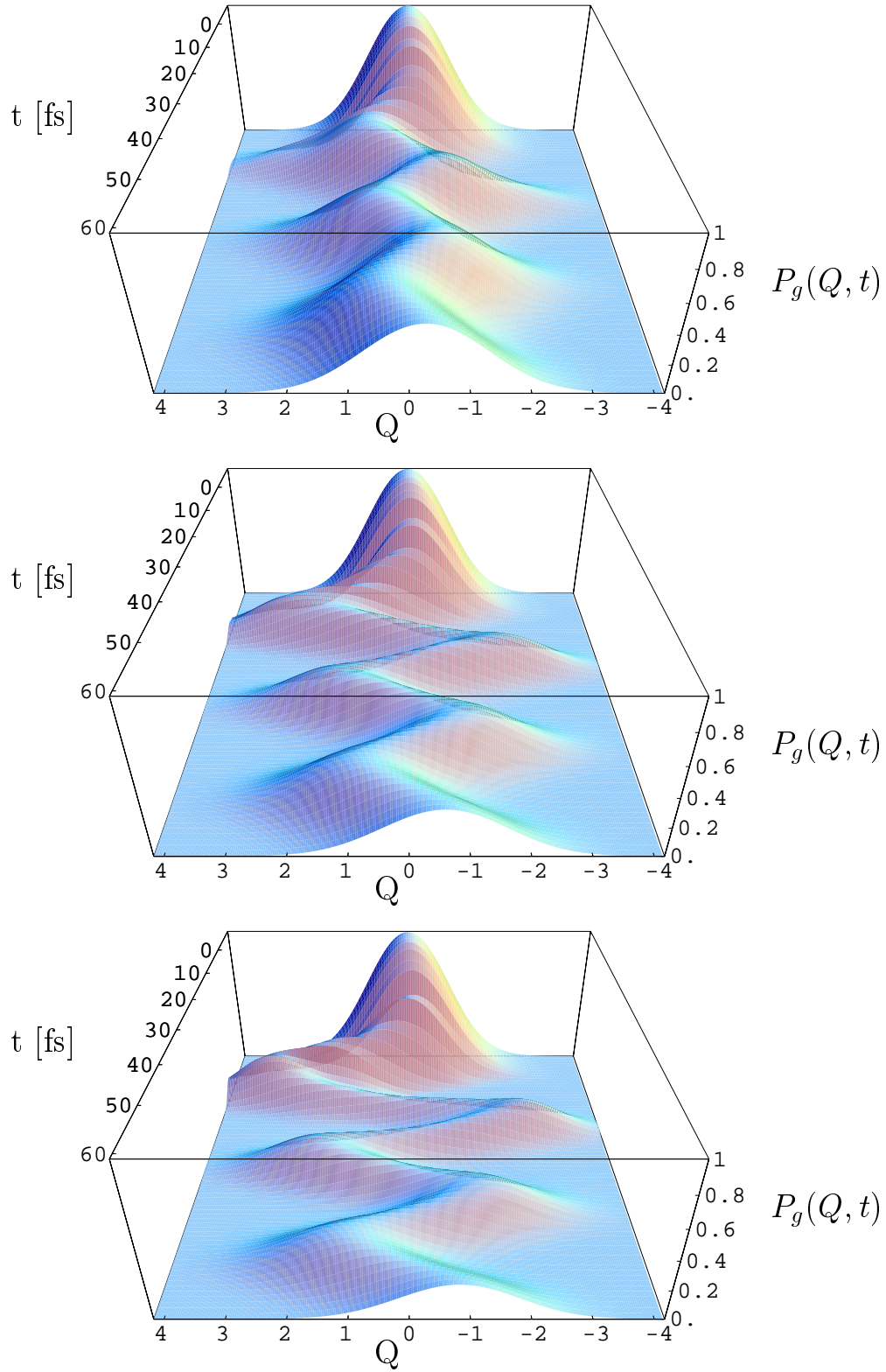


Abbildung 6.12.: Wellenpaketdynamik im elektronischen Grundzustand für den Standardfall. Pulslänge $\Delta\tau_p = 5$ fs. Pulsfläche $\alpha_{fg} = 4$ (oben), 6 (mitte), 8 (unten).

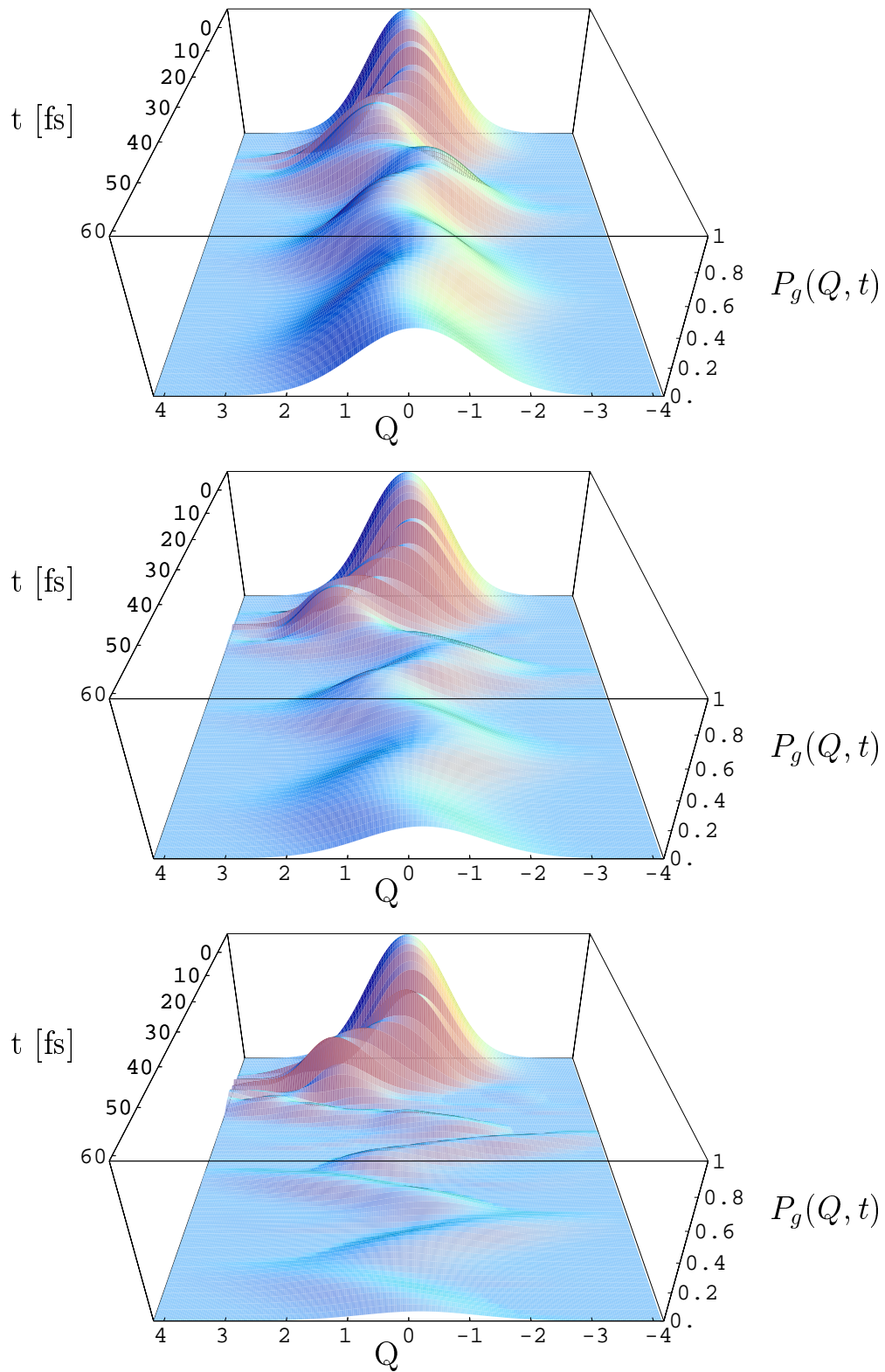


Abbildung 6.13.: Wellenpaketdynamik im elektronischen Grundzustand für den feldabhängigen Fall. Pulslänge $\Delta\tau_p = 5$ fs. Pulsfläche $\alpha_{fg} = 4$ (oben), 6 (mitte), 8 (unten).

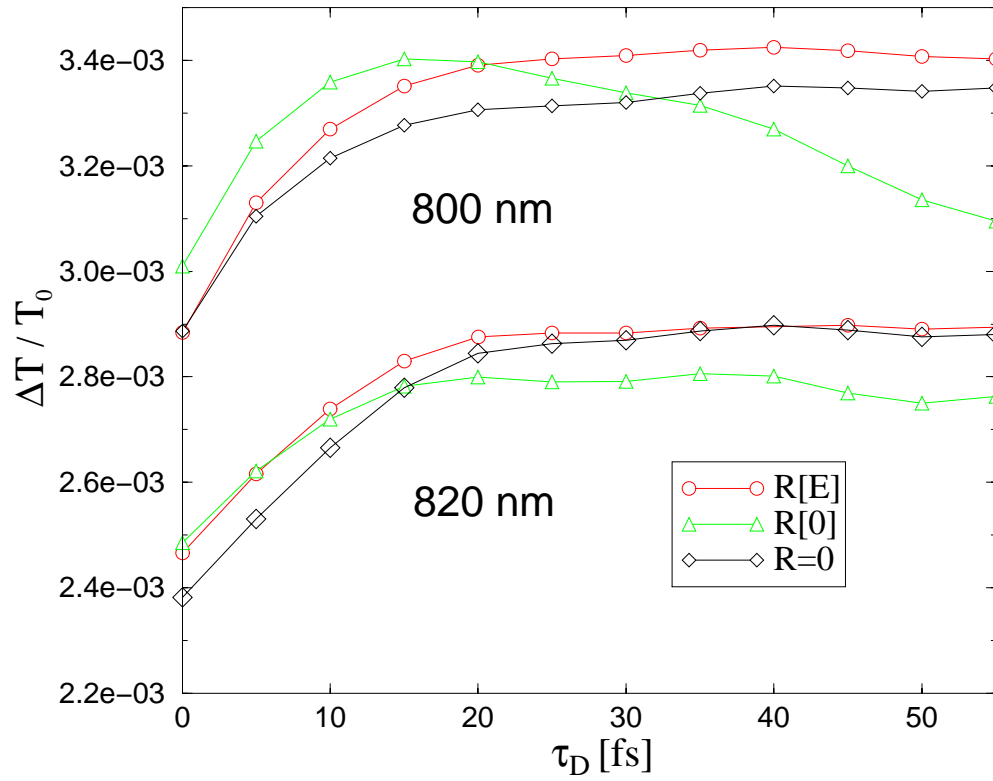


Abbildung 6.14.: Transmissionspektrum für 800 nm (oben) und 820 nm (unten) für $\alpha_{fg} = 8.0$ und $\Delta\tau_p = 5$ fs. Gezeigt sind der Standardfall, der feldabhängige Fall sowie der dissipationsfreie Fall.

7. Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde die photoinduzierte Dynamik offener Molekularsysteme untersucht. Die Anregung durch einen optischen ultrakurzen Laserpuls führt zu einem Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand und weiteren angeregten Zuständen. Dieser Anregungsprozeß wird begleitet von dissipativen Vorgängen wie Schwingungs- und Phasenrelaxation. Zur Beschreibung dieses Prozesses war es notwendig, Bewegungsgleichungen für die reduzierte Dichtematrix des Moleküls aufzustellen.

Die Ableitung der Quanten-Master-Gleichung zur Beschreibung der dissipativen Molekül-Dynamik wurde detailliert untersucht (Kapitel 3). Durch eine vergleichende Literaturanalyse wurde aufgezeigt, daß die Nakajima-Zwanzig-Gleichung nicht die einzig mögliche Darstellung für die Bewegungsgleichung des reduzierten statistischen Operators darstellt. Dies war insbesondere für die Diskussion der Markoff-Näherung von Bedeutung. Bei einer Störungstheorie in 2. Ordnung der Molekül-Umgebungs-Wechselwirkung konnte dabei durch eine detaillierte Analyse des Dissipations-Superoperators gezeigt werden, daß die konvolutionsfreie Form der Quanten-Master-Gleichung äquivalent zur Nakajima-Zwanzig-Gleichung in Markoff-Näherung ist. Dieser Sachverhalt konnte verstanden werden durch eine Entwicklung des statistischen Operators in den Markoff'schen Anteil und Nicht-Markoff'sche Beiträge. Die Nicht-Markoff'schen Beiträge führen zu Termen in der Bewegungsgleichung, die von höherer Ordnung in der Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkung sind. In diesem Sinne konnte die üblicherweise durch eine Zeitskalen-Trennung begründete Markoff-Näherung durch ein störungstheoretisches Argument verstanden werden. Die resultierende Gleichung war identisch mit der direkten Ableitung über die konvolutionsfreie Form. Die angestellten Untersuchungen waren in Übereinstimmung mit den Betrachtungen von Hashitsume et al. und Lindner et al. . Zur Untersuchung der Feldeinflüsse auf Dissipation wurde in dieser Arbeit die konvolutionsfreie Form der Quanten-Master-Gleichung verwendet.

Ausgehend von der konvolutionsfreien Form wurden hinsichtlich des Feldeinflusses auf die molekulare Dynamik folgende allgemeine Ergebnisse gewonnen (Kapitel 3,4).

Die Struktur der Quanten-Master-Gleichung zeigt, daß der Feldeinfluß im reversiblen Anteil direkt auftritt, während er im dissipativen Anteil auf funktionale Weise wirkt.

Eine anschauliche Deutung für den Feldeinfluß auf Dissipation konnte im Rahmen der Formulierung der Dichtematrix-Gleichungen in der Basis der Floquet-Zustände gegeben werden. Sie zeigt, daß der Grundeffekt darin besteht, daß die Systemenergien feldabhängig modifiziert wer-

den und daher die frequenzabhängige Spektraldichte der Umgebungsmoden, die ein Maß für die Molekül–Umgebungs–Wechselwirkung darstellt, feldabhängig in verschiedenen Frequenzbereichen abgefragt wird.

Als erstes Anwendungsbeispiel wurde ein Zweizustandsmodell betrachtet. Es war möglich, weitestgehend analytische Aussagen in Bezug auf die Feldabhängigkeit der Relaxationsraten zu gewinnen.

Die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Feldabhängigkeit der dissipativen Anteile in der Quanten–Master–Gleichung hängt, wie bereits als Vermutung in der Einleitung formuliert, von der Feldintensität sowie dem Verhältnis aus Korrelationszeit (Abklingzeit der Autokorrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade) und Pulslänge ab. Das wesentliche Ergebnis ist, daß die Pulslänge vergleichbar oder kleiner als die Korrelationszeit sein muß, damit eine merkliche Abweichung vom feldunabhängigen Standardfall beobachtet werden kann. Hinsichtlich der Notwendigkeit bei der Untersuchung von Femtosekunden–Phänomenen stellt dies ein allgemeines praktisches Kriterium für konkrete System dar. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß das Zeitverhalten der Korrelationsfunktion bekannt ist.

Um zu untersuchen, ob der aus der Theorie vorhergesagte Effekt der durch Laserpulse induzierten Feldabhängigkeit dissipativer Prozesse Auswirkungen auf experimentell zugängliche Größen besitzt, wurden aktuelle Experimente auf einer 20 fs–Zeitskala zum Laserfarbstoff–Molekül IR125 simuliert. Dabei wurde im Rahmen des Effektivmoden–Oszillator–Modells (Kapitel 2) zunächst mit feldunabhängigem Dissipations–Superoperator eine Referenzrechnung durchgeführt (Kapitel 5).

Die Dichtematrix–Theorie konnte erfolgreich zur Berechnung der zeitlich und spektral aufgelösten relativen Transmission eingesetzt werden. Folgende wesentliche Ergebnisse sind dabei festzuhalten. Das Einmoden–Oszillator–Modell liefert trotz seiner Einfachheit eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment sowohl auf einer Femto– wie Pikosekunden–Zeitskala. Relevante molekulare Parameter wie die energetische Lage, relative Verschiebungen der Koordinatenursprünge sowie die Schwingungsenergie der Potentialflächen wurden aus der Anpassung an die experimentellen Ergebnisse extrahiert. Die Interne Konversion zwischen den angeregten Potentialflächen konnte und mußte ohne Rückgriff auf phänomenologische IC–Raten exakt berücksichtigt werden. Es war möglich, die beobachteten Spektren auf recht anschauliche Weise mit Hilfe des Konzeptes des dynamischen Loches in der Grundzustandspotentialfläche zu verstehen.

Ausgehend vom Referenzmodell für feldunabhängige Dissipation wurde zunächst der feldabhängige Einfluß auf Relaxations– und Dephasingraten untersucht (Kapitel 6). Die numerischen Untersuchungen zeigen, daß die Raten feldabhängig moduliert werden können. Die feldabhängige Modifikation tritt um so deutlicher auf, je kleiner die Pulslänge im Verhältnis zur Abklingzeit der Autokorrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade ist. Dies war in Übereinstimmung mit den analytischen Betrachtungen aus Kapitel 4. Für geringe Intensitäten beobachtet man

eine Vergrößerung des Effektes mit steigender Intensität, außerhalb des linearen Intensitäts-Bereiches hingegen ein Sättigungsverhalten, das durch Oszillationen mit einer verallgemeinerten Rabi-Frequenz verstanden werden konnte.

Die detaillierte Analyse der Schwingungsdynamik mit Hilfe des feldabhängigen Dissipations-Superoperators sowie des Standard-Redfield-Tensors in Kapitel 6 hat gezeigt, daß bei einem Zerfall der Korrelationen der Umgebungsfreiheitsgrade auf einer 100 fs-Zeitskala, für ultrakurze Pulse (Halbwertsbreite $\Delta\tau_p=5$ fs) und hohe Intensitäten (Pulsflächenwert $\alpha_{fg}=10$), ein deutlicher feldabhängiger Effekt auftritt. Es wurde nachgewiesen, daß eine Kompensation von Schwingungsrelaxation unter diesen Bedingungen erreicht werden kann.

Wesentlich bei der Untersuchung dieses Effektes war auch die Kenntnis des Zeitverhaltens der Autokorrelationsfunktion der Umgebungs-Freiheitsgrade. Mit Hilfe einer angenommenen Ohm'schen Spektraldichte konnten der Real- und Imaginäranteil der Korrelationsfunktion numerisch bestimmt und durch Näherungsfunktionen approximiert werden. Diese Näherungsfunktionen ermöglichten die Entwicklung effizienter Algorithmen für die numerische Berechnung.

Darüber hinaus erwies sich mit Hinblick auf die numerische Umsetzung die Floquet-Darstellung als wenig geeignet, da hierbei die System-Energien und -Zustände zusätzlich numerisch bestimmt werden müssen (eine analytische Lösung für die Floquet-Zustände des Effektivmoden-Modells konnte nicht gefunden werden), was bei einer Darstellung in den stationären adiabatischen Zuständen im Rahmen des Einmoden-Oszillator-Modells nicht erforderlich ist.

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, daß die Berücksichtigung intensiver Laserpulse bei der Beschreibung der dissipativen photoinduzierten Dynamik von Molekülen exakt möglich ist. Der Feldeinfluß durch Laserpulse konnte sowohl im reversiblen wie im dissipativen Anteil der Bewegungsgleichungen in beliebig hoher Ordnung bezüglich der Molekül-Feld-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Es wurde nachgewiesen, daß eine Kompensation von Schwingungsrelaxation und damit die angestrebte Kontrolle von Dissipation durch ultrakurze Laserpulse möglich ist.

7.2. Ausblick auf weitere Untersuchungen

Die Diskussion der Markoff-Näherung hat die Notwendigkeit gezeigt, höhere Ordnungen der Störungstheorie bezüglich der Molekül-Umgebungs-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Dies sollte auch die Frage nach der Güte der Markoff-Näherung besser klären. Zur Vermeidung der Lösung komplizierter Integro-Differentialgleichungen könnte man als ersten Schritt die bereits diskutierte Entwicklung der Dichtematrix nach Markoff'schen und Nicht-Markoff'schen Anteilen verwenden, die bereits von Gangopadhyay et al. ([GR92]) erfolgreich eingesetzt wurde.

In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage nach der Positivität der Dichtematrix, die im Rahmen der Redfield'schen Theorie nicht allgemein beweisbar ist. Es wäre daher sehr interessant zu untersuchen, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die Quanten-Master-Gleichung eine Struktur besitzt, wie die der Lindblad'schen Form, welche ja die Positivität der Dichte-

matrix immer erhält. Eine systematische Untersuchung zu diesem Aspekt existiert dazu in der Literatur bisher nicht. Erste Ansätze für ein Zwei-Niveau-System finden sich aber bei van Kampen ([vK92]).

Bei der Untersuchung von Nicht-Markoff'schen wie auch bei der Analyse der feldabhängigen Effekte ist die Kenntnis der Autokorrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade C von grundlegender Bedeutung. Da diese aus Experimenten i.a. nicht direkt bekannt ist, sollten verstärkte Bemühungen unternommen werden, Aussagen über diese Größe zu gewinnen. In diesem Zusammenhang sind die Untersuchungen von Wiersma und Mitarbeitern zu Photonecho-Experimenten mit Hilfe des Brown'schen Oszillator-Modells zu nennen ([NWD91]). Eine weitere Möglichkeit stellen die Untersuchungen zu NLPF-Experimenten (NLPF = *Nonlinear Polarization Spectroscopy in the Frequency Domain*) dar, bei denen erste Untersuchungen zeigen, daß die Spektraldichte aus einer Analyse der T_1 - und T_2 -Peaks extrahiert werden kann ([BS98a]).

Hinsichtlich der Feldabhängigkeit sollte die Auswirkung auf die Formulierung einer optimalen Kontrolltheorie untersucht werden (siehe Kapitel 1). Da die bisher bekannten Algorithmen der optimalen Kontrolltheorie nur im Schwachfeldfall anwendbar sind, war es aus Sicht der vorliegenden Untersuchungen nicht notwendig, diesen Einfluß dort zu berücksichtigen.

Anhang

A. Bestimmung der Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade

Der Umgebungsanteil der System–Umgebungskopplung war gegeben durch (Gleichung 4.1)

$$\Phi(\mathbf{Z}) \equiv \sum_{\xi} k_{\xi} Z_{\xi} . \quad (\text{A.1})$$

Für die Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade, Gleichung 3.37, findet man damit

$$C(t) = \langle \Phi \mathcal{U}_R(t) \Phi \rangle_R \quad (\text{A.2})$$

$$= \sum_{\xi, \xi'} k_{\xi} k_{\xi'} \text{Sp}_R \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} H_R t} (b_{\xi} + b_{\xi}^+) e^{-\frac{i}{\hbar} H_R t} (b_{\xi'} + b_{\xi'}^+) R_{eq} \right\} . \quad (\text{A.3})$$

Berücksichtigt man nun den Reservoir–Hamiltonoperator, aus Gleichung 4.2,

$$H_R = \sum_{\xi} \hbar \omega_{\xi} (b_{\xi}^+ b_{\xi} + 0.5) , \quad (\text{A.4})$$

so erhält man mit den folgenden Identitäten für Bose–Operatoren ([Hak73]),

$$e^{\alpha b^+ b} b^+ e^{-\alpha b^+ b} = e^{\alpha} b^+ , \quad (\text{A.5})$$

$$e^{\alpha b^+ b} b e^{-\alpha b^+ b} = e^{-\alpha} b , \quad (\text{A.6})$$

wenn man $\alpha = i\omega_{\xi} t$ und $b \equiv b_{\xi}$ setzt, weiter

$$C(t) = \sum_{\xi, \xi'} k_{\xi} k_{\xi'} \langle (b_{\xi} e^{-i\omega_{\xi} t} + b_{\xi}^+ e^{i\omega_{\xi} t}) (b_{\xi'} + b_{\xi'}^+) \rangle_R \quad (\text{A.7})$$

$$= \sum_{\xi, \xi'} k_{\xi} k_{\xi'} \left(\langle b_{\xi} b_{\xi'}^+ \rangle_R e^{-i\omega_{\xi} t} + \langle b_{\xi'}^+ b_{\xi} \rangle_R e^{i\omega_{\xi} t} \right) . \quad (\text{A.8})$$

Dabei ist $n(\omega) = \langle b_{\xi} b_{\xi}^+ \rangle$ der Erwartungswert des Besetzungszahloperators, welcher durch die Bose–Einstein–Verteilung gegeben ist. Damit ergibt sich schließlich der gesuchte Ausdruck

$$C(t) = \sum_{\xi, \xi'} k_{\xi} k_{\xi'} \delta_{\xi, \xi'} \left((1 + n(\omega_{\xi})) e^{-i\omega_{\xi} t} + n(\omega_{\xi}) e^{i\omega_{\xi} t} \right) \quad (\text{A.9})$$

$$= \sum_{\xi} k_{\xi}^2 \left((1 + n(\omega_{\xi})) e^{-i\omega_{\xi} t} + n(\omega_{\xi}) e^{i\omega_{\xi} t} \right) . \quad (\text{A.10})$$

B. Bestimmung von $\gamma(\omega)$

Die Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade konnte dargestellt werden durch (Gleichung 4.6)

$$C(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (1 + n(\omega)) e^{-i\omega t} . \quad (\text{B.1})$$

Berücksichtigt man dies in der Definition für γ , Gleichung 4.9, so folgt weiter

$$\gamma(\omega) = \int_0^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} C(\tau) \quad (\text{B.2})$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} J(\bar{\omega}) (1 + n(\bar{\omega})) \int_0^{\infty} d\tau e^{i(\omega - \bar{\omega})\tau} \quad (\text{B.3})$$

$$\equiv 2\pi \int_0^{\infty} d\bar{\omega} J(\bar{\omega}) (1 + n(\bar{\omega})) \delta_+(\omega - \bar{\omega}) . \quad (\text{B.4})$$

Mit Hilfe der Identität [Sch90]

$$\delta_+(x) = \frac{i}{2\pi} \mathcal{P} \frac{1}{x} + \frac{1}{2} \delta(x) \quad (\text{B.5})$$

für δ -Distributionen ergibt sich

$$\gamma(\omega) = \pi J(\omega) (1 + n(\omega)) + i \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} d\bar{\omega} \frac{J(\bar{\omega})}{\omega - \bar{\omega}} (1 + n(\bar{\omega})) . \quad (\text{B.6})$$

Dabei kennzeichnet \mathcal{P} den Cauchy'schen Hauptwert des Integrals.¹

¹Bezüglich des Zusammenhanges zwischen Funktionentheoretischem Hauptwert und Cauchy'schem Hauptwert siehe [Jä95]. Wesentlich ist die Analytizität des Integranden mit Ausnahme eines einfachen Pols.

C. Berechnung der Λ -Matrix im Zweizustandsmodell

Die Lambda-Matrix muß nach Gleichung 4.34 berechnet werden. Aus Gleichung 4.36 erhält man folgende Differentialgleichung ($S(t) \equiv S(t, t_0)$)

$$\begin{aligned}\dot{S}(t) &= -\frac{i}{\hbar} U_M^+(t) H_F(t) U_M(t) S(t) \\ &\equiv -\frac{i}{\hbar} H_F^{(I)}(t) S(t) .\end{aligned}\tag{C.1}$$

In Matrixdarstellung ergibt sich mit der Dipolmatrix $d_{\mu\kappa}$

$$\dot{S}_{\mu\nu}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{\kappa} (H_F^{(I)})_{\mu\kappa}(t) S_{\kappa\nu}(t) ,\tag{C.2}$$

$$(H_F^{(I)})_{\mu\kappa}(t) = -d_{\mu\kappa} \frac{F(t)}{2} \left(e^{i(\omega_p + \omega_{\mu,\kappa})t} + e^{i(-\omega_p + \omega_{\mu,\kappa})t} \right) ,\tag{C.3}$$

wobei folgende Anfangsbedingung vorliegt

$$S_{\mu\nu}(0) = \delta_{\mu\nu} .\tag{C.4}$$

Für zwei Zustände 1 und 2 erhält man bei einem offdiagonalen Dipoloperator die gekoppelten Differentialgleichungen

$$\dot{S}_{11}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} (H_F^{(I)})_{12}(t) S_{21}(t, t_0) ,\tag{C.5}$$

$$\dot{S}_{21}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} (H_F^{(I)})_{21}(t) S_{11}(t, t_0) ,\tag{C.6}$$

$$\dot{S}_{12}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} (H_F^{(I)})_{12}(t) S_{22}(t, t_0) ,\tag{C.7}$$

$$\dot{S}_{22}(t, t_0) = -\frac{i}{\hbar} (H_F^{(I)})_{21}(t) S_{12}(t, t_0) ,\tag{C.8}$$

wobei gilt

$$(H_F^{(I)})_{12}(t) = -\frac{d_{12} F(t)}{2} (e^{i(\omega_p + \omega_{12})t} + e^{i(-\omega_p + \omega_{12})t}) .\tag{C.9}$$

Für verschwindendes *detuning* $\Delta := \omega_{21} - \omega_p$ folgt in Drehwellen-Näherung (*rotating wave approximation*) weiter

$$\begin{pmatrix} \dot{S}_{11}(t, t_0) \\ \dot{S}_{21}(t, t_0) \end{pmatrix} = -\frac{i}{\hbar} \frac{d_{12} F(t)}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{11}(t, t_0) \\ S_{21}(t, t_0) \end{pmatrix} .\tag{C.10}$$

Analoge Gleichungen gelten für S_{12} und S_{22} . Mit der Definition von A , Gleichung 4.57, läßt sich die Lösung darstellen als eine Exponentialreihe der Gestalt

$$\begin{pmatrix} S_{11}(t, t_0) \\ S_{21}(t, t_0) \end{pmatrix} = \exp -\imath \begin{pmatrix} 0 & A(t, t_0) \\ A(t, t_0) & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} S_{11}(t_0) \\ S_{21}(t_0) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.11})$$

Dabei kann die Exponentialreihe geschrieben werden als

$$\exp -\imath \begin{pmatrix} 0 & A(t, t_0) \\ A(t, t_0) & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos A(t, t_0) & -\imath \sin A(t, t_0) \\ -\imath \sin A(t, t_0) & \cos A(t, t_0) \end{pmatrix} \quad (\text{C.12})$$

Zusammen mit der Anfangsbedingung für die S -Matrix folgen die gesuchten Lösungen zu

$$S_{11}(t, t_0) = \cos A(t, t_0), \quad (\text{C.13})$$

$$S_{21}(t, t_0) = -\imath \sin A(t, t_0). \quad (\text{C.14})$$

Schließlich läßt sich die Λ -Matrix für das Zweizustandsmodell darstellen als

$$\begin{aligned} \Lambda(t - t_0) = & \sum_{mn=1,2} \int_0^{t-t_0} C(\tau) \left(K_{11} S_{2m}(t, t_0) S_{m1}^+(t - \tau, t_0) S_{1n}(t - \tau, t_0) S_{n1}^+(t, t_0) + \right. \\ & + K_{21} S_{2m}(t, t_0) S_{m2}^+(t - \tau, t_0) S_{1n}(t - \tau, t_0) S_{n1}^+(t, t_0) e^{\imath\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \\ & + K_{12} S_{2m}(t, t_0) S_{m1}^+(t - \tau, t_0) S_{2n}(t - \tau, t_0) S_{n1}^+(t, t_0) e^{\imath\omega_{12}(t-\tau-t_0)} + \\ & \left. + K_{22} S_{2m}(t, t_0) S_{m2}^+(t - \tau, t_0) S_{2n}(t - \tau, t_0) S_{n1}^+(t, t_0) \right) e^{-\imath\omega_{21}(t-t_0)} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Setzt man hier die bestimmten S -Matrix-Elemente ein und multipliziert alle Beiträge aus, so erhält man die gesuchte Relation

$$\begin{aligned} \Lambda_{21}(t) = & \int_0^{t-t_0} d\tau C(\tau) \left(\frac{\imath}{2} (K_{22} - K_{11}) \sin 2A(t, t - \tau) + \right. \\ & + K_{21} \cos^2 A(t, t - \tau) e^{\imath\omega_{21}(t-\tau-t_0)} + \\ & \left. + K_{12} \sin^2 A(t, t - \tau) e^{\imath\omega_{12}(t-\tau-t_0)} \right) e^{-\imath\omega_{21}(t-t_0)}. \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

D. Bestimmung der relativen Transmission

Für die Lichtabsorption von Molekülen, die sich in der Konzentration C in einer homogenen Probe der Dicke x befinden, gilt das Lambert–Beer’sche Gesetz

$$I = I_0 \exp(-\alpha C x) , \quad (\text{D.1})$$

wobei I_0 die einfallende Intensität kennzeichnet, α den Absorptionskoeffizienten und I die von der Probe transmittierte Intensität. Als Durchlässigkeit oder *Transmission* definiert man den Quotienten aus transmittierter und einfallender Intensität

$$T := \frac{I}{I_0} . \quad (\text{D.2})$$

Wir betrachten nun ein Pump–Test–Anordnung, für welche T die Transmission nach einer Anregung durch einen Pump–Puls sein soll und T_0 die ohne Anregung durch einen Pump–Strahl. Als *relative Transmission* definiert man den Quotienten

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0} . \quad (\text{D.3})$$

Einsetzen der allgemeinen Formel für die Transmission liefert

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T_0} &= \exp(-(\alpha - \alpha_0)Cx) - 1 \\ &\equiv \exp(-\Delta\alpha Cx) - 1 , \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

wobei in $\Delta\alpha := \alpha - \alpha_0$, α_0 die lineare Absorption (Absorption ohne Pumpstrahl) bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen dem linearen Absorptionskoeffizienten und dem Pump–Test–Signal (Energieabsorption) ist gegeben durch (siehe z.B. [Kü95])

$$\alpha(\Omega_t) = \frac{S_{tot}(\Omega_t)}{2 \epsilon_0 c |A_t|^2} , \quad (\text{D.5})$$

mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c . Es gilt dann weiter

$$\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} = \frac{S - S_0}{S_0} = \frac{\Delta S}{S_0} . \quad (\text{D.6})$$

Man bemerkt schließlich

$$\frac{\ln \frac{T}{T_0}}{\alpha_0 x C} = -\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0} = -\frac{\Delta S}{S_0} \quad (\text{D.7})$$

$$\Rightarrow \frac{T}{T_0} = \exp(-\alpha_0 x C \frac{\Delta S}{S_0}) \quad (\text{D.8})$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta T}{T_0} = \exp(-\alpha_0 x C \frac{\Delta S}{S_0}) - 1 . \quad (\text{D.9})$$

S bezeichnet hier immer die totale Absorption. Die Größen α_0, x, C sind dabei bekannt, der Quotient der totalen Energieabsorptionen ist aus der Simulation zu bestimmen. Für ein dünnes Medium gewinnt man die gesuchte lineare Relation

$$\frac{\Delta T}{T_0}(\tau_D, \lambda_p, \lambda_t) = \exp(-\alpha_0(\lambda_t) x C \frac{\Delta S(\tau_D; \lambda_p, \lambda_t)}{S_0(\lambda_t)}) - 1 \quad (\text{D.10})$$

$$\approx -\alpha_0(\lambda_t) x C \frac{\Delta S(\tau_D; \lambda_p, \lambda_t)}{S_0(\lambda_t)} \quad (\text{D.11})$$

$$\equiv -\text{const } \Delta S(\tau_D; \lambda_p, \lambda_t) . \quad (\text{D.12})$$

E. Berücksichtigung quadratischer Beiträge in der System–Umgebungs–Kopplung

Es werden Relaxations– und Dephasing–Raten für eine System–Umgebungs–Kopplung abgeleitet, die quadratische Anteile in der Schwingungskordinate Q und den Reservoirkoordinaten \mathbf{Z} enthält.

Die faktorisierte System–Umgebungs–Kopplung (siehe Kapitel 2, Gleichung 2.28) lautete

$$H_{SR} = \sum_m K_m(Q) \Phi_m(Z) |m\rangle\langle m|. \quad (\text{E.1})$$

Die System– und die Umgebungsanteile sollen hier nun zusätzlich quadratische Beiträge in den Auslenkungen besitzen

$$K_m(Q) = \Delta Q_m + l_m \Delta Q_m^2, \quad (\text{E.2})$$

$$\Phi_m(Z) = \sum_{\xi} (k_{\xi}(m) Z_{\xi} + L_{\xi}(m) Z_{\xi}^2). \quad (\text{E.3})$$

Für die Dämpfungsmatrix galt (siehe Abschnitt 3.4)

$$\Gamma_{\kappa\lambda, \mu\nu}(\omega) \equiv \frac{1}{\hbar^2} \sum_{m,n} K_{\kappa\lambda}^{(m)} K_{\mu\nu}^{(n)} C_{mn}(\omega), \quad (\text{E.4})$$

$$C_{mn}(\omega) := \text{Re} \int_0^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} C_{mn}(\tau). \quad (\text{E.5})$$

Es sollen nun die Dephasing– und Relaxationsanteile zur Bewegungsgleichung der reduzierten Dichtematrix aufgestellt werden.

Für die Relaxationsanteile gilt

$$\partial_t \rho_{\mu\mu}^{(diss)}(t) = -\tau_{\mu}^{-1} \rho_{\mu\mu}(t) + \sum_{\kappa \neq \mu} W_{\kappa \rightarrow \mu} \rho_{\kappa\kappa}(t), \quad (\text{E.6})$$

$$\tau_{\mu}^{-1} := 2 \left(\sum_{\lambda} \Gamma_{\mu\lambda, \lambda\mu}(\omega_{\mu\lambda}) - \Gamma_{\mu\mu, \mu\mu}(0) \right), \quad (\text{E.7})$$

und für die Dephasinganteile

$$\partial_t \rho_{\mu\nu}^{(diss)}(t) = -\tau_{\mu\nu}^{-1} \rho_{\mu\nu}(t), \quad (\text{E.8})$$

$$\tau_{\mu\nu}^{-1} := \sum_{\lambda} \Gamma_{\mu\lambda, \lambda\mu}(\omega_{\mu\lambda}) + \sum_{\lambda} \Gamma_{\nu\lambda, \lambda\nu}(\omega_{\nu\lambda}) - (\Gamma_{\mu\mu, \nu\nu}(0) + \Gamma_{\nu\nu, \mu\mu}(0)). \quad (\text{E.9})$$

Jetzt werden die Beiträge der Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade, $C_{mn}(\omega)$, aufgestellt.

Es ergeben sich zwei Anteile, einmal der aus dem in Z linearen Beitrag zu Φ resultierende

$$C_{mn}^{lin}(\omega) = \pi (1 + n(\omega)) J_{mn}(\omega), \quad (\text{E.10})$$

$$J_{mn}(\omega) = \sum_{\xi} k_{\xi}(m) k_{\xi}(n) (\delta(\omega - \omega_{\xi}) - \delta(\omega + \omega_{\xi})), \quad (\text{E.11})$$

und einmal der aus dem quadratischen Beitrag folgende

$$C_{mn}^{qua}(\omega) = \pi (1 + n(\omega/2))^2 \tilde{J}_{mn}(\omega/2) + \pi \hat{J}_{mn} \delta(\omega). \quad (\text{E.12})$$

Dabei wurden die Spektraldichten \tilde{J} und \hat{J} eingeführt durch

$$\tilde{J}_{mn}(\omega) := \sum_{\xi} L_{\xi}(m) L_{\xi}(n) (\delta(\omega - 2\omega_{\xi}) - \delta(\omega + 2\omega_{\xi})), \quad (\text{E.13})$$

$$\begin{aligned} \hat{J}_{mn}(\omega) := & \sum_{\xi, \bar{\xi}} L_{\xi}(m) L_{\bar{\xi}}(n) (1 + 2n(\omega_{\xi})) (1 + 2n(\omega_{\bar{\xi}})) + \\ & + \sum_{\xi} 4 L_{\xi}(m) L_{\xi}(n) (1 + n(\omega_{\xi})). \end{aligned} \quad (\text{E.14})$$

Um die Dephasing- und Relaxationsraten bestimmen zu können, müssen analog die Systemanteile ermittelt werden, auch hier gibt es einen linearen und einen quadratischen Beitrag

$$K_{\kappa\lambda}^{lin,(m)} = \delta_{km} \delta_{lm} (\sqrt{L} \delta_{K,L-1} + \sqrt{L+1} \delta_{K,L+1}), \quad (\text{E.15})$$

$$\begin{aligned} K_{\kappa\lambda}^{qua,(m)} = & \delta_{km} \delta_{lm} l_m (\sqrt{L(L-1)} \delta_{K,L-2} + \\ & + \sqrt{(L+1)(L+2)} \delta_{K,L+2} + (1+2L) \delta_{KL}). \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Die gesamte Relaxationsrate folgt damit zu

$$\tau_{\mu}^{-1} = ((M+1) C_{mm}(-\omega_m) + M C_{mm}(\omega_m)) + \quad (\text{E.17})$$

$$+ l_m^2 ((M+2)(M+1) C_{mm}(-2\omega_m) + (M-1)M C_{mm}(2\omega_m)). \quad (\text{E.18})$$

Für die gesamte Dephasingrate erhält man

$$\tau_{\mu\nu}^{-1} = \frac{\tau_{\mu}^{-1} + \tau_{\nu}^{-1}}{2} + (\tau_{\mu\nu}^{(RD)})^{-1}. \quad (\text{E.19})$$

Dabei enthält der letzte Beitrag den Anteil des reinen Dephasings ($\omega = 0$) – Beiträge) ¹

$$\begin{aligned} \gamma_{\mu\nu}^{(RD)} = & l_n^2 (1+2N)^2 C_{nn}(0) + l_m^2 (1+2M)^2 C_{mm}(0) - \\ & l_m l_n (1+2N)(1+2M) (C_{mn}(0) + C_{nm}(0)) \end{aligned} \quad (\text{E.20})$$

$$= (l_n (1+2N) - l_m (1+2M))^2 C(0) \quad (C_{nm} \rightarrow C). \quad (\text{E.21})$$

¹Es gilt $C_{nm}^*(t) = C_{mn}(-t)$, insbesondere $C_{nm}^*(0) = C_{mn}(0)$!

Betrachtet man schließlich den 0–0–Übergang, so gilt für das Dephasing

$$\begin{aligned}\gamma_{m0,n0} = & C_{nn}(-\omega_n) + l_n^2 2 C_{nn}(-2\omega_n) + l_n^2 C_{nn}(0) + \\ & + C_{mm}(-\omega_m) + l_m^2 2 C_{mm}(-2\omega_m) + l_m^2 C_{mm}(0) - \\ & - (C_{mn}(0) + C_{nm}(0)) l_m l_n ,\end{aligned}\tag{E.22}$$

und für das reine Dephasing

$$\gamma_{m0,n0}^{(RD)} = l_n^2 C_{nn}(0) + l_m^2 C_{mm}(0) - l_m l_n (C_{mn}(0) + C_{nm}(0)) .\tag{E.23}$$

In dieser Arbeit wurde immer der Fall betrachtet, daß die Korrelationsfunktion unabhängig vom elektronischen Index m ist, d.h. $C_{nm} \rightarrow C$. In diesem Spezialfall folgt

$$\gamma_{m0,n0}^{(RD)} = (l_n - l_m)^2 C(0) .\tag{E.24}$$

Man bemerkt bei der Berechnung der Dephasing- und Relaxationsraten, daß die quadratischen Anteile der System–Umgebungskopplung zu neuen dissipativen Prozessen führen: Zwei-Phononen–Emission resp. Absorption sowie reines Dephasing. Die Größenordnung des reinen Dephasings hängt von den Spektraldichten ab, die mit \tilde{J} und \hat{J} bezeichnet wurden. Die physikalische Bedeutung dieser Größen bleibt hier zunächst offen. Wichtig ist, daß durch die Mitnahme dieser Beiträge die Situation eintreten kann, daß die Relaxationsraten klein sind, die Dephasing-Raten aber nicht. Dies ist bei Mitnahme rein linearer Koordinatenanteile nicht möglich, hier sind Schwingungslebensdauern und Phasenrelaxationsraten fest gekoppelt, solange $J(0)$ keinen Beitrag liefert.

F. Rekursionsformeln zur Berechnung der Λ -Matrix

Es sollen hier Rekursionsformeln zur numerischen Berechnung der Λ -Matrix bereitgestellt werden. Eine Motivation dafür ist die Tatsache, daß zur Berechnung dieser Matrix im Prinzip das Integral zu jedem Zeitpunkt berechnet werden muß, was vom numerischen Standpunkt einen hohen Rechenzeit- und Speicheraufwand bedeutet. Mit Hilfe der Näherungsfunktionen für die Real- und Imaginäranteile der Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade aus Abschnitt 6.1.1 läßt sich die Integration auf Rekursionen zurückführen, die eine Berechnung der Matrix zu einem bestimmten Zeitpunkt $t + \Delta t$ aus der zur Zeit t ermöglichen.

$$\Lambda(t) = \int_{t_0}^t dt' C(t-t') U(t, t') K U^+(t, t') \quad (\text{F.1})$$

$$= U(t, t_0) \left(\int_{t_0}^t dt' C(t-t') U^+(t', t_0) K U^+(t', t_0) \right) U^+(t, t_0) \quad (\text{F.2})$$

$$\equiv U(t, t_0) \left(\int_{t_0}^t dt' C(t-t') K^I(t', t_0) \right) U^+(t, t_0) \quad (\text{F.3})$$

Die Korrelationsfunktion der Umgebungsfreiheitsgrade wird in Real- und Imaginäranteil zerlegt

$$C(t) = C_1 \hat{C}_r(t) - i C_2 \hat{C}_i(t). \quad (\text{F.4})$$

Mit den Näherungsfunktionen $\hat{C}_r(t) := e^{-\omega_c t}$ und $\hat{C}_i(t) := -t e^{-2E_c t}$ gelten zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ die Rekursionsformeln

$$\hat{C}_r(t + \Delta t) = \hat{C}_r(t) \hat{C}_r(\Delta t), \quad (\text{F.5})$$

$$\hat{C}_i(t) = \hat{C}_i(t) \hat{C}_r(\Delta t)^2 + \hat{C}_i(\Delta t) \hat{C}_r(t)^2 \quad (\text{F.6})$$

In Gleichung F.3 verwenden wir die Zerlegung F.4 und erhalten ¹

$$\Lambda(t) = C_1 \Lambda_r(t) + C_2 \Lambda_i(t). \quad (\text{F.7})$$

Für Λ_r gilt zum avancierten Zeitpunkt $t + \Delta t$

$$\Lambda_r(t + \Delta t) = U(t + \Delta t, t_0) \left(\int_{t_0}^{t+\Delta t} dt' \hat{C}_r(t + \Delta t - t') K^I(t', t_0) \right) U^+(t + \Delta t, t_0) \quad (\text{F.8})$$

$$= U(t + \Delta t, t_0) \left(\int_{t_0}^t dt' \hat{C}_r(\Delta t) \hat{C}_r(t - t') K^I(t', t_0) \right) U^+(t + \Delta t, t_0) + \\ + U(t + \Delta t, t_0) \left(\int_t^{t+\Delta t} dt' \hat{C}_r(t + \Delta t - t') K^I(t', t_0) \right) U^+(t + \Delta t, t_0) \quad (\text{F.9})$$

¹Man beachte, daß $\Lambda_r(t)$ und $\Lambda_i(t)$ komplexe Größen sind.

Verwendet man nun die Trapezformel zur Berechnung des letzten Integrals (für hinreichend kleine Δt), so findet man

$$\begin{aligned}\Lambda_r(t) &= \hat{C}_r(\Delta t) U(t + \Delta t, t) \Lambda_r(t) U^+(t + \Delta t, t) + \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \left(\hat{C}_r(0) K + \hat{C}_r(\Delta t) U(t + \Delta t, t) K U^+(t + \Delta t, t) \right) .\end{aligned}\quad (\text{F.10})$$

Damit ergibt sich die gesuchte Rekursion zu

$$\begin{aligned}\Lambda_r(t + \Delta t) &= \hat{C}_r(\Delta t) U(t + \Delta t, t) \Lambda_r(t) U^+(t + \Delta t, t) + \\ &+ \frac{\Delta t}{2} \left(K + \hat{C}_r(\Delta t) U(t + \Delta t, t) K U^+(t + \Delta t, t) \right)\end{aligned}\quad (\text{F.11})$$

Eine analoge Rekursion läßt sich für Λ_i aufstellen. Damit ist die gesuchte Rekursion für $\Lambda_r(t) \Rightarrow \Lambda_r(t + \Delta t)$ gefunden.

Literaturverzeichnis

- [AHW⁺96] S.H. Ashworth, T. Hasche, M. Woerner, E. Riedle, and T. Elsaesser. Vibronic excitations of large molecules in solution studied by two-color pump-probe experiments on the 20 fs time scale. *J. Chem. Phys.*, 104:5761, 1996.
- [Aih82] M. Aihara. Non-Markovian theory of nonlinear-optical phenomena associated with the extremely fast relaxation in condensed matter. *Phys. Rev. B*, 25:53–60, 1982.
- [AK64] A.N. Argyres and P.L. Kelley. Theory of spin resonance and relaxation. *Phys. Rev. A*, 134:98, 1964.
- [AKN86] P.A. Apanasevich, S.Ya. Kilin, and A.P. Nizovtsev. Statistics of dephasing perturbations and relaxational processes in a high-power optic field: Application to free-induction decay. *J. Opt. Soc. Am. B*, 3:587–594, 1986.
- [Ash97] S. Ashworth. Private Mitteilung. 1997.
- [Aut75] Autorenkollektiv. *Photochemie*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1975.
- [BB85] P.R. Berman and R.G. Brewer. Modified optical Bloch equations for solids. *Phys. Rev. A*, 32:2784, 1985.
- [BBRK94a] B. Banin, A. Bartana, S. Ruhman, and R. Kosloff. Impulsive excitation of coherent vibrational motion ground surface dynamics induced by intense short pulses. *J. Chem. Phys.*, 101(10):8461–8481, 1994.
- [BBRK94b] A. Bartana, U. Banin, S. Ruhman, and R. Kosloff. Intensity effects on impulsive excitation of ground surface coherent vibrational motion. A 'V' jump simulation. *Chem. Phys. Lett.*, 229:211–217, 1994.
- [BC90] P.N. Butcher and D. Cotter. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [BCW⁺97] C.J. Bardeen, J. Che, K.R. Wilson, V.V. Yakovlev, V.A. Apkarian, C.C. Martens, R. Zadoyan, B. Kohler, and M. Messina. Quantum control of I₂ in the gas phase and in condensed phase solid Kr matrix. *J. Chem. Phys.*, 106(20):8486–8503, 1997.

- [BDH88] H.P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. The role of avoided crossings in the dynamics of strong laser field–matter interactions. *Z. Phys. D*, 8:349–357, 1988.
- [BDH89] H.P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Low-frequency ionisation of excited hydrogen atoms: the Floquet picture. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 22:3187–3196, 1989.
- [BDH90a] H.P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Adiabatic motion and the structure of quasi–energy surfaces of periodically driven quantum systems. *Il Nuovo Cimento*, 105 B(1):53–63, 1990.
- [BDH90b] H.P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Transport of quantum states of periodically driven systems. *J. Phys. France*, 51:709–722, April 1990.
- [BDH91a] H.P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Adiabatic evolution, quantum phases, and Landau–Zener transitions in strong radiation fields. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 122-123:91–106, 1991.
- [BDH91b] H.P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. Selective excitation of molecular vibrations by interference of Floquet states. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 24:1343–1357, 1991.
- [BDH92] H.P. Breuer, K. Dietz, and M. Holthaus. A remark on the Kramers–Henneberger transformation. *BONN-AM-92-01-Preprint*, 1992.
- [BDK88] H.P. Breuer, Dietz, and M. K., Holthaus. Strong laser fields interacting with matter. *Z. Phys. D*, 10:13–26, 1988.
- [BFB⁺90] P.C. Becker, H.L. Fragnito, J.Y. Bigot, C.H.B. Cruz, and C.V. Shank. Femtosecond photon echoes from molecules in solution. *Phys. Rev. Lett.*, 63:505–507, 1990.
- [BFLv92] J. Broeckhove, B. Feyen, L. Lathouwers, and van Leuven, P. *A Mechanism for Ultrafast Dynamics in Curve Crossing Systems*, in: *Time-Dependent Molecular Dynamics*, J. Broeckhove and L. Lathouwers (Ed.). Plenum Press, New York, 1992.
- [BG92] R. Boscaino and F.M. Gelardi. Free–induction decay after saturation in dilute ruby. *Phys. Rev. A*, 45:546–549, 1992.
- [BH89a] H.P. Breuer and M. Holthaus. Adiabatic processes in the ionization of highly excited hydrogen atoms. *Z. Phys. D*, 11:1–14, 1989.
- [BH89b] H.P. Breuer and M. Holthaus. Quantum phases and Landau-Zener transitions in oscillating fields. *Phys. Lett. A*, 140(9):507–512, 1989.
- [BH91] H.P. Breuer and M. Holthaus. A semiclassical theory of quasienergies and Floquet wave functions. *Annals of Physics*, 211:249–291, 1991.

- [BH93] H.P. Breuer and M. Holthaus. Adiabatic control of molecular excitation and tunneling by short laser pulses. *J. Phys. Chem.*, 97:12634–12643, 1993.
- [BHW79] P. Birner, H.-J. Hofmann, and C. Weiss. *MO-theoretische Methoden in der organischen Chemie*. Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [BL90] R. Boscaino and V.M. LaBella. Anomalous rate of free-induction decay. *Phys. Rev. A*, 41:5171–5178, 1990.
- [Blo46] F. Bloch. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, 70:460–474, 1946.
- [Blo57] F. Bloch. Generalized theory of relaxation. *Phys. Rev.*, 105(4):1206–1222, 1957.
- [Blu89] K. Blum. *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, New York, 1989.
- [BM97] W. Beenken and V. May. Strong-field theory of nonlinear polarization spectroscopy. Fundamentals and the two-level system. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(11):2804–2810, 1997.
- [BMP94] J.R. Brinati, S.S. Mizrahi, and G.A. Prata. Non-Markovian analysis of coherence in a driven two-level atom. *Phys. Rev. A*, 50(4):3304–3311, 1994.
- [BPS⁺91] J.-Y. Bigot, M.T. Portella, R.W. Schoenlein, C.J. Bardeen, A. Migus, and C.V. Shank. Non-Markovian dephasing of molecules in solution measured with three-pulse femtosecond photon echoes. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1138–1141, 1991.
- [BPW96] W.P. de Boeij, M.S. Pshenichnikov, and D.A. Wiersma. System-bath correlation function probed by conventional and time-gated stimulated photon echo. *J. Phys. Chem.*, 100:11806–11823, 1996.
- [Bra94] U. Brackmann. *Lambdachrome Laser Dyes*. Lambda Physik GmbH, Göttingen, 1994.
- [BS98a] W. Beenken and D.H. Schirrmeister. Non-Markovian effects on nonlinear polarization spectra. *J. Chem. Phys. (submitted)*, 1998.
- [BS98b] P. Brumer and M. Shapiro. Steuerung chemischer Reaktionen mit Lasern. *Spektrum der Wissenschaft, Dossier: Laser in neuen Anwendungen*, 2:50–55, 1998.
- [BTWG95] T. Baumert, R. Thalweiser, V. Weiss, and G. Gerber. *Femtosecond Time-Resolved Photochemistry of Molecules and Metal Clusters*, in [MW95], pages 397–432. 1995.
- [BWP⁺97] A. Baltuška, Z. Wei, M.S. Pshenichnikov, D.A. Wiersma, and R. Szipőcs. All-solid-state cavity-dumped sub-5-fs laser. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics*, 65:175–188, 1997.

- [CFKS86] C.H.B. Cruz, R.L. Fork, W.H. Knox, and C.V. Shank. Spectral hole burning in large molecules probed with 10 fs optical pulses. *Chem. Phys. Lett.*, 132:341–244, 1986.
- [Cha96] M. Chachisvillis. *Electronic and Vibrational Coherence in Photosynthetic and Model Systems*. PhD thesis, Lund University, 1996.
- [Cha97] M. Chachisvillis. Private Mitteilung. *Email*, 1997.
- [Che96] M. Chergui, editor. *Femtosecond Chemistry: Ultrafast chemical and Physical Processes in Molecular Systems*, Singapore, 1996. World Scientific.
- [Chu85] S. Chu. Semiclassical many-mode Floquet theory. III. $SU(3)$ dynamical evolution of three-level systems in intense bichromatic fields. *Phys. Rev. A*, 31(2):659–676, 1985.
- [Chu89] S. Chu. Generalized Floquet theoretical approaches to intense-field multiphoton and nonlinear optical processes. *Advances in Chemical Physics*, 73:739–799, 1989.
- [Chv90] P. Chvosta. Path-summation approach to the dynamics of radiative phenomena. *Physica A*, 166:361–386, 1990.
- [CJMP91] J.E. Combariza, B. Just, J. Manz, and G.K. Paramonov. Isomerizations controlled by ultrashort infrared laser pulses: Model simulations for the inversion of ligands(h) in the double-well potential of an organometallic compound, $[(C_5H_5)(CO)_2FePH_2]$. *J. Phys. Chem.*, 195:10351–10359, 1991.
- [CPJ⁺94] M. Chachisvillis, T. Pullerits, M.R. Jones, C.N. Hunter, and V. Sundström. Vibrational dynamics in the light-harvesting complexes of the photosynthetic bacterium rhodobacter sphaeroides. *Chem. Phys. Lett.*, 224:345–354, 1994.
- [Dav76] E.B. Davies. *Quantum Theory of Open Systems*. Academic Press, New York, 1976.
- [DB83] R.G. DeVoe and R.G. Brewer. Experimental test of the optical Bloch equations for solids. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1269, 1983.
- [Dem96] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*. Springer, Heidelberg, 1996.
- [DGH⁺95] T. Dittrich, F. Grossmann, P. Hänggi, B. Oelschlägel, and R. Utermann. *Coherent and Incoherent Dynamics in a Periodically Driven Bistable System*, in: *Stochasticity and Chaos*, edited by Z. Haba et al., pages 39–55. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [DGJ⁺93] T. Dittrich, F. Großmann, P. Jung, B. Oelschlägel, and P. Hänggi. Localization and tunneling in periodically driven bistable systems. *Physica A*, 194:173–182, 1993.
- [DHH92] K. Dietz, J. Henkel, and M. Holthaus. Transitions induced by separatrix crossing. *Phys. Rev. A*, 45(7):4960–4968, 1992.

- [DRZ87] M. Dantus, M.J. Rosker, and A.H. Zewail. Real-time femtosecond probing of “transition states” in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 87:2395, 1987.
- [DS91a] T. Dittrich and U. Smilansky. Spectral properties of systems with dynamical localization: I. the local spectrum. *Nonlinearity*, 4:59–84, 1991.
- [DS91b] T. Dittrich and U. Smilansky. Spectral properties of systems with dynamical localization: II. finite sample approach. *Nonlinearity*, 4:85–101, 1991.
- [DS97] W. Domcke and G. Stock. Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time. *Advances in Chemical Physics*, 100:1–169, 1997.
- [DWP⁺92] S.L. Dexheimer, Q. Wang, L.A. Peteanu, W.T. Pollard, R.A. Mathies, and C.V. Shank. *Chem. Phys. Lett.*, 188:61, 1992.
- [ECKD97] D.G. Evans, R.D. Coalson, H.J. Kim, and Yu. Dakhnovskii. Inducing coherent oscillations in the electron transfer dynamics of a strongly dissipative system with pulsed monochromatic light. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3649, 1997.
- [Fal90] M. Falbe, J. und Regitz. *Römpf Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1990.
- [FBBS89] H.L. Fragnito, J.-Y. Bigot, P.C. Becker, and C.V. Shank. Evolution of the vibronic absorption spectrum in a molecule following impulsive excitation with a 6 fs optical pulse. *Chem. Phys. Lett.*, 160:101–104, 1989.
- [Fic88] E. Fick. *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*. Aula-Verlag, Wiesbaden, 1988.
- [Fig92] R.M. Figueirido, F.E. und Levy. Vibrational relaxation and Bloch–Redfield theory. *J. Chem. Phys.*, 97(1):703–706, 1992.
- [Fis97] F. Fischer. *Zur Theorie der Steuerung molekularer Dynamik durch äußere Felder*. Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 1997.
- [FK68] A. Fuliński and J. Kramarczyk. On the exact master equations. *Physica*, 39:575–592, 1968.
- [FS90] E. Fick and G. Sauermann. *The Quantum Statistics of Dynamic Processes*. Number 86 in Springer Series in Solid-State Sciences. Springer, Berlin Heidelberg, 1990.
- [Ful78] A. Fuliński. On the construction of different forms of exact and asymptotic master equations. *Physica A*, 92:198–210, 1978.
- [FVH57] R.P. Feynman, Vernon Jr., F.L., and R.W. Hellwarth. *J. Appl. Phys.*, 28:49, 1957.

-
- [GH92a] F. Großmann and P. Hänggi. Localization in a driven two-level dynamics. *Europhysics Letters*, 18(7):571–576, 1992.
 - [GH92b] F. Großmann and P. Hänggi. Resonantly enhanced quantum decay. *Europhysics Letters*, 18(1):1–6, 1992.
 - [GKS95] E. Geva, K. Kosloff, and J.L. Skinner. On the relaxation of a two-level system driven by a strong electromagnetic field. *J. Chem. Phys.*, 102:8541–8561, 1995.
 - [GNR91] P. Gross, D. Neuhauser, and H. Rabitz. Optimal control of unimolecular reactions in the collisional regime. *J. Chem. Phys.*, 94:1158–1166, 1991.
 - [GPM96] I.A. Goychuk, E.G. Petrov, and V. May. Control of the dynamics of a dissipative two-level system by a strong periodic field. *Chem. Phys. Lett.*, 253:428–437, 1996.
 - [GPM97] I.A. Goychuk, E.G. Petrov, and V. May. Control of long-range electron transfer in dynamically disordered molecular systems by an external periodic field. *J. Chem. Phys.*, 106:4522, 1997.
 - [GR92] G. Gangopadhyay and D.S. Ray. Non-Markovian master equation for linear and nonlinear systems. *Phys. Rev. A*, 46:1507–1515, 1992.
 - [Gra82] H. Grabert. *Springer Tracts in Modern Physics: Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics*, volume 95. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1982.
 - [GSHW95] M. Griffoni, M. Sassetti, P. Hänggi, and U. Weiss. Cooperative effects in the nonlinearly driven spin-boson system. *Phys. Rev. E*, 52:3596–3607, 1995.
 - [Gzy81] H. Gzyl. On the equivalence of some exact master equations. *Chem. Phys. Lett.*, 253:428–437, 1981.
 - [Hak73] H. Haken. *Quantenfeldtheorie des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, 1973.
 - [Han83] E. Hanamura. Stochastic theory of coherent optical transients. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 52:2258–2266, 1983.
 - [HAR⁺95] T. Hasche, S.H. Ashworth, E. Riedle, M. Woerner, and T. Elsaesser. Vibrational and vibronic dynamics of large molecules in solution studied on a 20 fs time scale. *Chem. Phys. Lett.*, 244:164, 1995.
 - [HH92] J. Henkel and M. Holthaus. Classical resonances in quantum mechanics. *Phys. Rev. A*, 45(3):1978–1986, 1992.
 - [HJ94] M. Holthaus and B. Just. Generalized π pulses. *Phys. Rev. A*, 49(3):1950–1960, 1994.

- [HKR92] A.D. Hammerich, R. Kosloff, and M.A. Ratner. Chemistry in strong laser fields: An example from methyl iodide photodissociation. *J. Chem. Phys.*, 97:6410–6431, 1992.
- [HMZ94] J.L. Herek, A. Materny, and A.H. Zewail. Femtosecond control of an elementary unimolecular reaction from the transition-state region. *Chem. Phys. Lett.*, 228:15–25, 1994.
- [Hol92] M. Holthaus. Pulse-shape controlled tunneling in a laser field. *Phys. Rev. Lett.*, 69(10):1596–1599, 1992.
- [Hol95] M. Holthaus. *A Nonperturbative Mechanism for Fast, Selective Excitation of Molecular States*, in [MW95], pages 713–730. 1995.
- [HSS77] N. Hashitsume, F. Shibata, and M. Shingu. Quantal master equation valid for any time scale. *J. Stat. Phys.*, 17:155, 1977.
- [Hub61] P.S. Hubbard. Quantum-mechanical and semiclassical forms of the density operator theory of relaxation. *Rev. Mod. Phys.*, 33:249–264, 1961.
- [HUD95] P. Hänggi, R. Utermann, and T. Dittrich. Tunnel splittings and chaotic transport in periodically driven bistable systems. *Physica B*, 194-196:1013–1014, 1995.
- [HW96] H. Haken and H.C. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin Heidelberg, 1996.
- [Ima94] A. Imamoglu. Stochastic wave-function approach to non-Markovian systems. *Phys. Rev. A*, 50:3650–3653, 1994.
- [Jä95] K. Jänich. *Analysis für Physiker und Ingenieure*. Springer, Berlin Heidelberg, 1995.
- [JF95] J.M. Jean and G.R. Fleming. Competition between energy and phase relaxation in electronic curve crossing processes. *J. Chem. Phys.*, 103:2092, 1995.
- [JFF92] J.M. Jean, R.A. Friesner, and G.R. Fleming. Application of a multilevel Redfield theory to electron transfer in condensed phases. *J. Chem. Phys.*, 96(8):5827–5842, 1992.
- [Kas50] M. Kasha. *Discuss. Faraday Soc.*, 9:14, 1950.
- [KDH97] S. Kohler, T. Dittrich, and P. Hänggi. Floquet-Markovian description of the parametrically driven, dissipative harmonic oscillator. *Phys. Rev. E*, 55:300–313, 1997.
- [KMM96] O. Kühn, D. Malzahn, and V. May. Theoretical description of dissipative vibrational dynamics using the density matrix in the state representation. *Int. J. Quant. Chem.*, 57:343–353, 1996.

-
- [KMP97] M.V. Korolkov, J. Manz, and G.K. Paramonov. Theory of ultrafast laser control for state-selective dynamics of diatomic molecules in the ground electronic state: vibrational excitation, dissociation, spatial squeezing and association. *Chem. Phys.*, 217:341–374, 1997.
 - [KMS94] O. Kühn, V. May, and M. Schreiber. Dissipative vibrational dynamics in a curve-crossing system. *J. Chem. Phys.*, 101:10404, 1994.
 - [KMS95] O. Kocharovskaya, P. Mandel, and M.O. Scully. Atomic coherence via modified spontaneous relaxation of driven three-level atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2451–2454, 1995.
 - [KN86] S.Ya. Kilin and A.P. Nizovtsev. Generalised non-linear optical master equations taking into account the correlation time of relaxational perturbations. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 19:3457–3475, 1986.
 - [Kon84] J. Kondo. Diffusion of light interstitials in metals. *Physica B*, 125:279–285, 1984.
 - [Kop92] J. Kopecký. *Organic Photochemistry: A Visual Approach*. VCH, Weinheim, 1992.
 - [KP97] M.V. Korolkov and G.K. Paramonov. State-selective vibrational excitation of diatomic molecules coupled to a quasiresonant environment: Markov approximation and non-Markov approach. *Phys. Rev. A*, 55:589–604, 1997.
 - [KRM96] O. Kühn, T. Renger, and V. May. On the theory of ultrafast exciton transfer dynamics: the chlorophyll a/b dimer. *Chem. Phys.*, 204:99, 1996.
 - [KS89] F.K. Kneubühl and M.W. Sigrist. *Laser*. Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart, 1989.
 - [Kü95] O. Kühn. *Zur Theorie der dissipativen Quantendynamik in molekularen Systemen*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 1995.
 - [KWPD94] S. Krempl, M. Winterstetter, H. Plöhn, and W. Domcke. Path-integral treatment of multi-mode vibronic coupling. *J. Chem. Phys.*, 100(2):926–937, 1994.
 - [KZAG95] V.D. Kleimann, L. Zhu, J. Allen, and R.J. Gordon. Coherent control over the photodissociation of CH₃I. *J. Chem. Phys.*, 103:10800–10803, 1995.
 - [KZS⁺94] O. Kocharovskaya, S.-Y. Zhu, M.O. Scully, P. Mandel, and Y.V. Radeonychev. Generalization of the Maxwell-Bloch equations to the case of strong atom-field coupling. *Phys. Rev. A*, 49:4928–4934, 1994.
 - [LCD⁺87] A.J. Leggett, S. Chakravarty, A.T. Dorsey, A.P.A. Fischer, A. Garg, and W. Zwerger. Dynamics of the dissipative two-state system. *Rev. Mod. Phys.*, 59(1):1, 1987.

- [LM98] O. Linden and V. May. Application of the time-dependent projection operator technique: The nonlinear quantum master equation. *Physica A*, 1998. Im Druck.
- [LV91] J.P. Lavoine and A.A. Villaeys. Influence of non-Markovian effects in degenerate four-wave-mixing processes. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2780–2783, 1991.
- [Mal95] D. Malzahn. *Präparation von Schwingungszuständen in offenen molekularen Systemen durch äußere zeitabhängige Felder*. Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, 1995.
- [Man97] J. Manz. *Molecular Wavepacket Dynamics: Theory For Experiments 1926–1996*, in: *Femtochemistry and Femtobiology*, edited by V. Sundström. World Scientific, Singapore, 1997.
- [MDC97] M. Morillo, C. Denk, and R.I. Cukier. Control of tunneling reactions with an external field in a four-level system: A general Redfield approach. *Chem. Phys.*, 212:157–175, 1997.
- [Mes58] A. Messiah. *Quantum Mechanics*, volume 1,2. John Wiley, New York, 1958.
- [MKS93] V. May, O. Kühn, and M. Schreiber. Density matrix description of ultrafast dissipative wave packet dynamics. *J. Phys. Chem.*, 97:12591, 1993.
- [MM96] D. Malzahn and V. May. Floquet analysis of vibrational state preparation in an open molecular system. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29:2739–2749, 1996.
- [Muk90] S. Mukamel. Femtosecond optical spectroscopy: A direct look at elementary chemical events. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:647–681, 1990.
- [Muk95] S. Mukamel. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, Oxford, 1995.
- [MW95] J. Manz and L. Wöste. *Femtosecond Chemistry*, volume 1,2. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995.
- [Nak58] S. Nakajima. On quantum theory of transport phenomena. *Progr. Theor. Phys.*, 20(6):948–959, 1958.
- [Neu98] F. Neugebauer. *Beschreibung der stationären Eigenschaften offener Molekularsysteme mittels Dichtematrixpropagation*. Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin, 1998.
- [NWD91] E.T.J. Nibbering, D.A. Wiersma, and K. Duppen. Femtosecond non-Markovian optical dynamics in solution. *Phys. Rev. Lett.*, 66(19):2464–2467, 1991.
- [ODH93] B. Oelschlägel, T. Dittrich, and P. Hänggi. Damped periodically driven quantum transport in bistable systems. *Acta Physica Polonica B*, 24(4):845–863, 1993.

- [Oel93] B. Oelschlägel. *Dissipativer Quantentransport in periodisch getriebenen bistabilen Systemen*. Dissertation, Universität Augsburg, 1993.
- [Par95] G.K. Paramonov. *Laser Control of State-Selective Ultrafast Excitation of Molecular Vibrations*, in [MW95], pages 671–711. 1995.
- [PCSM89] W.T. Pollard, C.H.B. Cruz, C.V. Shank, and R.A. Mathies. Direct observation of the excited-state cis–trans photoisomerization of bacteriorhodopsin: Multilevel line shape theory for femtosecond dynamic hole burning and its application. *J. Chem. Phys.*, 90(1):199–208, 1989.
- [PDW⁺92] W.T. Pollard, S.L. Dexheimer, Q. Wang, L.A. Peteanu, C.V. Shank, and R.A. Mathies. Theory of dynamic absorption spectroscopy of nonstationary states. 4. application to 12–fs resonant impulsive raman spectroscopy of bacteriorhodopsin. *J. Phys. Chem.*, 96:6147–6158, 1992.
- [PHP⁺92] E.D. Potter, J.L. Herek, S. Pedersen, Q. Liu, and A.H. Zewail. Femtosecond laser control of a chemical reaction. *Nature*, 355:66–68, 1992.
- [PLM90] W.T. Pollard, S.-Y. Lee, and R.A. Mathies. Wave packet theory of dynamic absorption spectra in femtosecond pump–probe experiments. *J. Chem. Phys.*, 92(7):4012–4029, 1990.
- [PTA92] J.A. Prybyla, H.W.K. Tom, and G.D. Aumiller. Femtosecond time–resolved surface reaction: Desorption of CO from Cu(111) in < 325 fsec. *Phys. Rev. Lett.*, 68:503–506, 1992.
- [RAH⁺96] E. Riedle, S.H. Ashworth, T. Hasche, M. Woerner, and T. Elsaesser. *Two color spectroscopy of the vibrational and vibronic dynamics of large molecules in solution, with 20 fs optical pulses*, in [Che96], pages 521–526. 1996.
- [RDZ88] T.S. Rosker, M. Dantus, and A.H. Zewail. Femtosecond real–time probing of reactions. I. the technique. *J. Chem. Phys.*, 89:6113, 1988.
- [Red55] A.G. Redfield. Nuclear magnetic resonance saturation and rotary saturation in solids. *Phys. Rev.*, 98(6):1787–1809, 1955.
- [Red57] A.G. Redfield. On the theory of relaxation processes. *IBM J. Res. Dev.*, 1:19–31, 1957.
- [Red65] A.G. Redfield. The theory of relaxation processes. *Adv. Magn. Reson.*, 1:1–32, 1965.
- [RKVM96] T. Renger, O. Kühn, J. Voigt, and V. May. Theory of pump–probe–spectroscopy on the light harvesting complex of photosystem II. *J. Chem. Phys.*, 100:15654, 1996.

- [RL96] D. Reiß and A. Lindner. Dissipative Zeitentwicklung bei nicht-Markoff'schem Umgebungsrauschen. Vortrag beim Liouville-Colloquium des DFG-Schwerpunktes "Zeitabhängige Phänomene und Methoden in Quantensystemen der Physik und Chemie", Berlin, 1996.
- [RM96] J. Rau and B. Müller. From reversible quantum microdynamics to irreversible quantum transport. *Phys. Rep.*, 272:1–59, 1996.
- [RM97] T. Renger and V. May. Ultrafast exciton motion in the light harvesting complex of photosystem II, Proceedings of the conference "Light Harvesting Physics", Lithuania 1996. *J. Phys. Chem. B*, 101:7232, 1997.
- [RRZ88] T.S. Rose, M.J. Rosker, and A.H. Zewail. Femtosecond real-time observation of wave packet oscillations (resonance) in dissociation reactions. *J. Chem. Phys.*, 88:6672, 1988.
- [RVMK96] T. Renger, J. Voigt, V. May, and O. Kühn. Dissipative exciton motion in pigment-protein complexes. in *Ref. [Che96]*, 1996.
- [SB94] M. Shapiro and P. Brumer. *Coherent and Incoherent Laser Control of Photo-Chemical Reactions*, in: *International Reviews in Physical Chemistry*, volume 13. Taylor & Francis, London, 1994.
- [SBR95] V. Szocs, P. Banacky, and P. Reinecker. Effects of a quantum heat bath on the dynamics of a nonlinear subsystem: Reduced density matrix approach. *Chem. Phys.*, 199:1–18, 1995.
- [Sch90] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer, Berlin, 1990.
- [Sch93] D.H. Schirrmeister. *Quantenthermodynamik im Spiegel der Literatur*. Studienarbeit, Technische Universität Berlin, 1993.
- [Sch94] D.H. Schirrmeister. *Unterschiedliche mikroskopische Dynamiken zur Quantenthermodynamik unter Berücksichtigung explizit zeitabhängiger thermodynamischer Zustände*. Diplomarbeit, Technische Universität Berlin, 1994.
- [SD89] R. Schneider and W. Domcke. Surface-hopping-induced femtosecond vibrational dephasing in strongly vibronically coupled systems. *Chem. Phys. Lett.*, 159:61–65, 1989.
- [SD90] G. Stock and W. Domcke. Theory of femtosecond pump-probe spectroscopy of ultrafast internal conversion processes in polyatomic molecules. *J. Opt. Soc. Am. A*, 7:1970–1980, 1990.
- [SD94] L. Seidner and W. Domcke. Microscopic modelling of photoisomerization and internal-conversion dynamics. *Chem. Phys.*, 186:27–40, 1994.

- [SDK90] R. Schneider, W. Domcke, and H. Köppel. Aspects of electronic and vibrational dynamics of strongly vibronically coupled systems. *J. Chem. Phys.*, 92:1045, 1990.
- [Sek91a] J. Seke. Analysis of the projection-operator method: Inconsistencies and their removal. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 24:2121–2129, 1991.
- [Sek91b] J. Seke. What is wrong with the projection operator method? Removal of inconsistencies and a new self-consistent method for non-Markovian treatment of atom-field interactions. *Il Nuovo Cimento*, 13:1203–1219, 1991.
- [SfB97] *Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen*. Freie Universität Berlin, 1997. Antrag für den Sonderforschungsbereich Sfb 1639.
- [SFK98] D. Sutter, R. Fluck, and U. Keller. Ultrakurze Laserpulse. *Spektrum der Wissenschaft, Dossier: Laser in neuen Anwendungen*, 2:12–14, 1998.
- [SH79] F. Shibata and N. Hashitsume. Master equations for coupled systems. *Z. Phys. B*, 35:197–201, 1979.
- [SKWH80] K.L. Sala, A. Kenney-Wallace, and G.E. Hall. CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses. *IEEE J. Quant. Elec.*, QE-16(9):990–996, 1980.
- [SM95] F.C. Spano and E.S. Manas. Theory of coherent transient spectroscopy in molecular aggregates. *J. Chem. Phys.*, 103:5939–5955, 1995.
- [SM97] D.H. Schirrmester and V. May. Strong-field approach to ultrafast pump-probe spectra: dye molecules in solution. *Chem. Phys.*, 220:1–13, 1997.
- [SM98] D.H. Schirrmester and V. May. On femtosecond pulse dependence of dissipation. *Chem. Phys. Lett. (in press)*, 1998.
- [SMDB84] A. Schenzle, M. Mitsunaga, R.G. DeVoe, and R.G. Brewer. Microscopic theory of optical line narrowing of a coherently driven solid. *Phys. Rev. A*, 30:325, 1984.
- [SNRM98] D.H. Schirrmester, F. Neugebauer, T. Renger, and V. May. Photo-induced ultrafast transfer phenomena in molecular complexes. *J. Lumin.*, 76 & 77:365–367, 1998.
- [SR90] S. Shi and H. Rabitz. Quantum mechanical optimal control of physical observables in microsystems. *J. Chem. Phys.*, 92:364–376, 1990.
- [SSD95] L. Seidner, G. Stock, and W. Domcke. Nonperturbative approach to femtosecond spectroscopy: General theory and application to multidimensional nonadiabatic photoisomerization processes. *J. Chem. Phys.*, 103:3998–4011, 1995.
- [SSO92] A. Suárez, R. Silbey, and I. Oppenheim. Memory effects in the relaxation of open quantum systems. *J. Chem. Phys.*, 97:5101–5107, 1992.

- [SW84] K.-E. Süße and D.-G. Welsch. *Relaxationserscheinungen in atomaren Systemen*. Teubner-Texte zur Physik, Band 1, Leipzig, 1984.
- [TKR86] D.J. Tannor, R. Kosloff, and S.A. Rice. Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions. exact quantum mechanical calculations. *J. Chem. Phys.*, 85:5805, 1986.
- [TM94] Y. Tanimura and S. Mukamel. Optical Stark spectroscopy of a Brownian oscillator in intense fields. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 63(1):66–77, 1994.
- [Tom58] K. Tomita. A general theory of magnetic resonance saturation. *Progr. Theor. Phys.*, 19(5):541–580, 1958.
- [TR85] D.J. Tannor and S.A. Rice. Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution. *J. Chem. Phys.*, 83:5013–5018, 1985.
- [UDH94] R. Utermann, T. Dittrich, and P. Hänggi. Tunneling and the onset of chaos in a driven bistable system. *Phys. Rev. E*, 49(1):273–280, 1994.
- [vK92] N.G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [VVL91] A.A. Villaeys, J.C. Vallet, and S.H. Lin. Non-Markovian effects on optical absorption. *Phys. Rev. A*, 43:5030–5038, 1991.
- [VW92] V. Velasco and J.A. White. Time-dependent transition rates for a multilevel quantum system interacting with a bath lacking a characteristic relaxation time. *Phys. Rev. A*, 46(12):8015–8017, 1992.
- [VWW88a] W. Vogel, D.-G. Welsch, and B. Wilhelmini. Non-Markovian correlation effects in time-delayed femtosecond absorption spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 37(10):3825–3834, 1988.
- [VWW88b] W. Vogel, D.-G. Welsch, and B. Wilhelmini. Time-resolved spectral hole burning. *Chem. Phys. Lett.*, 153(5):376–378, 1988.
- [vZJG96] van der Meulen, P., H. Zhang, A.M. Jonkman, and M. Glasbeek. Subpicosecond solvation relaxation of 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-(dimethylamino)styryl)-4h-pyran in polar liquids. *J. Phys. Chem.*, 100(13):5367–5373, 1996.
- [WE85] K. Wodkiewicz and J.H. Eberly. Random-telegraph-signal theory of optical resonance relaxation with applications to free induction decay. *Phys. Rev. A*, 32:992, 1985.
- [Wei93] U. Weiss. *Quantum Dissipative Systems*, volume 2 of *Series in Modern Condensed Matter Systems*. World Scientific, Singapore, 1993.

-
- [WL92] T.-M. Wu and R.F. Loring. Phonons in liquids: A random walk approach. *J. Chem. Phys.*, 97:8568, 1992.
- [WL93] T.-M. Wu and R.F. Loring. Collective motions in liquids with a normal mode approach. *J. Chem. Phys.*, 99:8936, 1993.
- [Wol96] S. Wolfram. *The MATHEMATICA Book*. Cambridge University Press, New York, 1996.
- [Yam84] M. Yamanoi. *Generalization of the Optical Bloch Equations to High Intensity Limit*, in: *Coherence and Quantum Optics V*, edited by L. Mandel, E. Wolf. Plenum Press, New York, 1984.
- [YE84] M. Yamanoi and J.H. Eberly. Relaxation terms for strong-field optical Bloch equations. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1:751–755, 1984.
- [YE86] M. Yamanoi and J.H. Eberly. Hole-burning line shape at high intensity. *Phys. Rev. A*, 34:1609–1612, 1986.
- [YFM89] Y.J. Yan, E. Fried, and S. Mukamel. Ultrafast pump-probe spectroscopy: Femto-second dynamics in Liouville space. *J. Phys. Chem.*, 93:8149–8162, 1989.
- [YGCM84] A.G. Yodh, J. Golub, N.W. Carlson, and T.W. Mossberg. Optically inhibited collisional dephasing. *Phys. Rev. Letters*, 53:659, 1984.
- [YGW⁺93] Y.J. Yan, R.E. Gillilan, R.M. Whittell, K.R. Wilson, and S. Mukamel. Optical control of molecular dynamics: Liouville-space theory. *J. Phys. Chem.*, 97:2320–2333, 1993.
- [Zew94] A.H. Zewail. *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond*, volume 1,2. World Scientific, Singapore, 1994.
- [Zew96] A.H. Zewail. Femtochemistry: Recent progress in studies of dynamics and control of reactions and their transition states. *J. Phys. Chem.*, 100:12701–12724, 1996.
- [ZSA96] R. Zadoyan, M. Sterling, and V.A. Apkarian. Dynamical spectroscopy of many-body interactions: Coherent vibrations and I₂(B) in solid Kr. *J. Chem. Soc., Far. Trans.*, 92:1821–1829, 1996.
- [Zü85] L. Zülicke. *Atombau, chemische Bindung und molekulare Wechselwirkungen*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1985.
- [Zwa61] R.W. Zwanzig. Memory effects in irreversible thermodynamics. *Phys. Rev.*, 124(4):983–992, 1961.

Seminar „Spektroskopie, Struktur und Funktion der photosynthetischen Antenne LHC II“, Max-Born-Institut für nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, 5.-7.10.1995 in Egsdorf bei Berlin, Vortragstitel *Dissipative Wellenpaketdynamik und Ultrakurzzeitspektroskopie molekularer Systeme*

Seminarkolleg der Alexander von Humboldt-Stiftung “Theory of Electron and Energy Transfer in Molecular Aggregates”, 19.-21.11.1995 TU Chemnitz, Poster-Vortrag *Optical Excitation of Open Molecular Systems with Strong Fields*

DFG-Schwerpunktkolloquium „Zeitabhängige Phänomene und Methoden in Quantensystemen der Physik und Chemie“, 26.-27.2.1996 in Bleibach bei Freiburg, Poster-Vortrag *Floquet-Analyse von optisch stark angeregten Molekularsystemen*

DPG-Frühjahrstagung, AK Festkörperphysik, 25.-29.3.1996 in Regensburg, Poster-Vortrag *Simulation von Pump-Test-Spektren optisch stark gepumpter Farbstoffmoleküle*

European Quantum Electronics Conference (EQEC), 8.-13.9.1996 in Hamburg, Poster-Vortrag *Strong Field Theory of Ultrafast Pump-Probe-Spectra: Dye Molecules in Solution*

Liouville-Kolloquium „Dissipative Quantendynamik“ im DFG-Schwerpunktprogramm „Zeitabhängige Phänomene und Methoden in Quantensystemen der Physik und Chemie“, 15.-17.9.1996 FU Berlin, Vortragstitel *Dichtematrixtheorie des Einflusses intensiver Felder auf offene Molekularsysteme*

Herbstschule der Max-Planck-Arbeitsgruppe Halbleitertheorie, 7.-11.10.1996 in Bansin, Vortragstitel *Theorie des Einflusses intensiver Felder auf offene Molekularsysteme*

DPG-Frühjahrstagung, AK Festkörperphysik, 17.-21.3.1997 in Münster, Vortragstitel *Dichtematrixtheorie zur Untersuchung von Starkfeldeffekten in offenen Molekularsystemen*

DPG-Frühjahrstagung, AK Festkörperphysik, 17.-21.3.1997 in Münster, Vortragstitel *Gedächtniseffekte in der dissipativen Dynamik offener Molekularsysteme*

11th International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids, 20.-24.7.1997, Mittelberg, Kleinwalsertal, Österreich, Vortragstitel *Photoinduced ultrafast transfer phenomena in molecular complexes*

¹Es sind nur Beiträge aufgeführt, die außerhalb des Institutes gehalten worden sind

Seminarkolleg der Alexander von Humboldt–Stiftung “Localization and Electronic States in Low–Dimensional Condensed Matter Systems”, 15.-17.1.**1998**, Gohrisch, Sächsische Schweiz, Vortragstitel *Control of Molecular Dynamics by Intense Laser Pulses*

DPG–Frühjahrstagung, AK Chemische Physik, 9.-13.3.**1998** in Bayreuth, Vortragstitel *Kontrolle Dissipativer Dynamik offener Molekularsysteme*

D.H. Schirrmeister, *Quantenthermodynamik im Spiegel der Literatur*, Studienarbeit, Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Berlin, **1993**

D.H. Schirrmeister, *Unterschiedliche mikroskopische Dynamiken zur Quantenthermodynamik unter Berücksichtigung explizit zeitabhängiger thermodynamischer Zustände*, Diplomarbeit, Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Berlin, **1994**

M. Kaufmann, W. Muschik, and D. Schirrmeister, *On positivity of rate of entropy in quantum-thermodynamics*, in: J.S.Shiner (Ed.): *Entropy and Entropy Generation*, Kluwer, Dordrecht **1996**, ISBN 0 7923 4128-7, 1-9

D.H. Schirrmeister und V. May, *Simulation von Pump-Test-Spektren optisch stark gepumpter Farbstoffmoleküle*, in: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 6/1996, S.2164, ISSN 0420-0195, physik-verlag, **1996**

D.H. Schirrmeister and V. May, *Strong Field Theory of Ultrafast Pump-Probe Spectra: Dye Molecules in Solution*, in: *European Quantum Electronics Conference (EQEC) 1996 – Technical Digest*, IEEE Catalog Number: 96TH8162, Library of Congress: 95-82410, p.120

D.H. Schirrmeister und V. May, *Dichtematrixtheorie zur Untersuchung von Starkfeldeffekten in offenen Molekularsystemen*, in: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5/1997, S.1056, ISSN 0420-0195, physik-verlag, **1997**

N. Fischer, D.H. Schirrmeister und V. May, *Gedächtniseffekte in der dissipativen Dynamik offener Molekularsysteme*, in: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5/1997, S.1056, ISSN 0420-0195, physik-verlag, **1997**

D.H. Schirrmeister and V. May, *Strong Field Approach to Ultrafast Pump-Probe-Spectra: Dye Molecules in Solution*, *Chemical Physics* **220**, 1-13, **1997**

D.H. Schirrmeister und V. May, *Kontrolle Dissipativer Dynamik offener Molekularsysteme*, in: *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5/1998, im Druck, physik-verlag, **1998**

D.H. Schirrmeister, F. Neugebauer, T. Renger, V. May, *Photoinduced ultrafast transfer phenomena in molecular complexes*, *Journal of Luminescence* **76 & 77**, 365-367, **1998**

D.H. Schirrmeister, M. Kaufmann, W. Muschik, *On positivity of rate of entropy in Quantum-Thermodynamics*, *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics* (submitted), 1998

W. Beenken and D.H. Schirrmeister, *Non-Markovian Effects on Nonlinear Polarizati-*

D.H. Schirrmeister and V. May, *On Femtosecond Pulse Dependence of Dissipation*, Chemical Physics Letters (in press), 1998

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt zu haben und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.